

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

AIX MARSEILLE I

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Paul BARBERI

**CONTRIBUTION A L'ETUDE CALORIMETRIQUE DES COMPOSES
ENTRE LE FLUOR, LE CHLORE ET L'OXYGENE**

Soutenue le 8 avril 1974, devant la Commission d'Examen

MM. M. LAFFITTE

Président

H. TACHOIRE

Examineurs

A. PENELOUX

P. RIGNY

Invité

T H E S E

PRESENTÉE

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

AIX MARSEILLE I

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Paul BARBERI

CONTRIBUTION A L'ETUDE CALORIMETRIQUE DES COMPOSES
ENTRE LE FLUOR, LE CHLORE ET L'OXYGENE

Soutenue le 8 avril 1974, devant la Commission d'Examen

MM.	M. LAFFITTE	Président
	H. TACHOIRE	Examineurs
	A. PENELOUX	
	P. RIGNY	Invité



UNIVERSITE DE PROVENCE
(AIX-MARSEILLE I)

PERSONNEL ENSEIGNANT

(U.E.R. Scientifiques)

Professeurs titulaires

MM. BERTRAND Marcel	Chimie
BILLARD Pierre	Mathématiques
BIZOUARD Michel	Physique
BLANCHARD André	Mathématiques générales
Mme BLANCHARD Christiane	Mathématiques
MM. BODIOU Georges	Mathématiques appliquées
BODOT Aubert	Chimie
BONNEAU Marcel	Mathématiques
BOUSQUET Paul	Physique
CADILHAC Michel	Physique
CAPELLA Lucien	Minéralogie
CARPENI Georges	Chimie
CASAL Pierre	Mécanique rationnelle et appliquée
CHANTREL Henri	Physique de l'espace
CHOUTEAU Jacques	Physiologie animale
Mlle CLARION Claire	Mécanique des fluides
MM. COULON Roger	Physique
DAVID Jean-Pierre	Physique
DESNUELLE Pierre	Chimie biologique
DOUCET Yves	Physique
DUSSARDIER Michel	Physiologie animale
FAVRE Alexandre	Mécanique de l'atmosphère et météorologie
FEHRENBACH Charles	Astronomie
FOURES Léonce	Mathématiques
FRAISSE Roland	Mathématiques
Mme FURNESTIN Marie-Louise	Biologie animale
MM. GIRARDIE Adrien	Ecologie
GOUVERNET Claude	Géologie appliquée
GUILLEMONAT André	Chimie industrielle
HERVE Jacques	Electronique

MM.	HUGON Maurice	Psycho-physiologie
	JULG André	Chimie théorique
	KERN Raymond	Minéralogie
	LAFFITTE Marc	Chimie
	MAIRE Jean-Claude	Chimie
	MALE Damien	Physique
	MANDELBROJT Jacques	Physique
	MARCHIS-MOUREN Guy	Chimie biologique
	MERIGOUX Roger	Physique industrielle
	METZGER Jacques	Chimie
	NAUDET Maurice	Chimie des corps gras
	NEGRE Robert	Biologie végétale
	PESTEIL Paul	Physique
	PETIT Roger	Physique
	PHILIP Roger	Physique
	PONS Armand	Botanique
	QUEZEL-EMBRUNAZ Pierre	Botanique
	RASIGNI Georges	Physique
	ROUARD Pierre	Physique générale
	SIDERIADES Leftéri	Physique
	SIMON Claude	Physiologie animale
	SOUGY Jean	Géologie
	SOURIAU Jean-Marie	Méthodes mathématiques de la physique
	SURZUR Jean-Marie	Chimie organique
Mme	TAXY Suzanne	Géologie historique
MM.	TESSIER Fernand	Géologie générale
	TRAYNARD Jean-Claude	Chimie industrielle
	TROMPETTE Jean	Physique
	VALENSI Jacques	Mécanique expérimentale des fluides
	VISCONTI Antoine	Physique théorique
	WAGELL Bernard	Chimie

Professeurs sans chaire

MM.	AMAR Raymond	Zoologie
	BOREL Fernand	Techniques mathématiques de la physique
	BOUDET Roger	Mathématiques
	CABANE Jean	Chimie
Mlle	CHANDEBOIS Rosine	Biologie animale

M.	COMBET Serge	Chimie
Mme	DELACHE Solange	Mathématiques
MM.	DEVEZE Luois	Biologie marine
	FEUGEAS Claude	Chimie
	FOUGEREAU Michel	Biochimie
	GARRON Roger	Physique expérimentale
	GILLET André	Mathématiques
	GILLET Marcel	Physique
	GIUDICELLI Jean	Biologie animale
Mle	GUEIRARD Simone	Pétrographie
MM.	GUENOCHÉ Henri	Mathématiques appliquées
	GUERMEUR Robert	Physique
	HALBWACHS Francis	Physique
	HENNEQUIN Jacques	Electronique
	MANUCEAU Jérôme	Mathématiques
	MARTINUZZI Santo	Physique
	NEVILLE Pierre	Biologie végétale
Mle	PICHENOT Mathilde	Biologie végétale
MM.	ROMAN Claude	Physiologie animale
	SARDA Louis	Biochimie
Mme	SIRUGUE Madeleine	Physique
MM.	TACHOIRE Henri	Chimie
	VINCENT Emile	Chimie

Maîtres de conférences

MM.	BELAICH Jean-Pierre	Microbiologie
	BENARROCHE Marcel	Physique
	CASALOT André	Chimie
Mle	CATZIGRAS France	Géologie
MM.	CRESP Jean	Biologie animale
	DELAAGE Michel	Biochimie
Mle	DETRAZ Jacqueline	Mathématiques
MM.	FARDOUX Gérard	Mathématiques
	LAVAGNE André	Biologie végétale
	MARTINET Bernard	Mathématiques
	MERDY Henri	Physique
	MOULINS Maurice	Biologie générale
	NOAT Georges	Physiologie végétale

MM. PATIN Henri	Chimie
PUJOL Louis	Chimie
PUJOL Rémy	Psycho-physiologie
SOUBLIN Jean-Pierre	Mathématiques
STREIFF Roland	Chimie
VICENTE Leonardo	Biologie animale

Chargés d'enseignement

MM. BREUNEVAL Jacques	Mathématiques
DELEUIL Roger	Physique.

REMERCIEMENTS

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur LAFFITTE de l'Université de Provence qui a bien voulu accepter la responsabilité de ce travail et pour l'intérêt constant qu'il a manifesté à l'égard de ces recherches.

A Messieurs FREJACQUES, PLURIEN et DELVALLE du Commissariat à l'Energie Atomique pour m'avoir autorisé à entreprendre ce travail et accordé les moyens matériels nécessaires, je leur exprime ma vive reconnaissance.

Que Monsieur RIGNY veuille bien accepter mes remerciements pour tous les conseils attentifs et amicaux qu'il m'a prodigués au cours de ces travaux.

Je remercie également Messieurs Les Professeurs TACHOIRE et PENELOUX qui m'ont fait l'honneur d'avoir bien voulu accepter de participer au Jury.

Je dois également à la compétence et à la gentillesse de tous mes camarades du D.G.I. et plus particulièrement à Messieurs BOUGON, GUILLOUET, GUITTON, HARTMANSHENN, MACHETEAU et PAILLET d'avoir pu surmonter toutes les difficultés pour mener à bien cette entreprise.

Ma reconnaissance s'adresse également à Mesdames BARBERI, SALOMON et MOTTA d'avoir mis toutes leurs qualités au service de la tâche ingrate qui consiste à lire, dactylographier et mettre en forme ce travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549012_0016

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	1
1 - INTRODUCTION	7
1.1 - Préparation et structures des composés chlorofluorés	7
1.2 - Préparation et structures des composés oxychlorofluorés	10
2 - ETUDE DES PHASES CONDENSEES	19
2.1 - Méthode expérimentale	19
2.2 - Enthalpies et entropies de transition et de fusion	23
2.2.1 - Composés chlorofluorés	
2.2.2 - Composés oxychlorofluorés	
2.3 - Conclusions	51
3 - ENTHALPIES DE COMBUSTION ET DE FORMATION	53
3.1 - Méthode expérimentale	53
3.2 - Mesure des enthalpies de combustion et de formation	57
3.2.1 - Composés chlorofluorés	
3.2.2 - Composés oxychlorofluorés	
3.3 - Détermination des enthalpies de liaisons	72
3.3.1 - Composés chlorofluorés	
3.3.2 - Composés oxychlorofluorés	
3.4 - Etude comparée	79
3.5 - Élément de chimie spéculative	86
3.6 - Discussion	94
4 - ANNEXES	97
4.1 - Corrections parasites (chaleur de combustion)	97
4.1.1 - Polymérisation	
4.1.2 - Chaleur de mélange, détente et adsorption	
4.1.3 - Décomposition thermique	
4.1.4 - Stabilité dans l'hydrogène	
4.2 - Constantes thermodynamiques	109

4.3 - Appareillages	110
4.3.1 - Bombes calorimétriques	
4.3.2 - Microcalorimètre différentiel	
4.3.3 - Appareillage de mise à froid	
4.3.4 - Remplissage sous vide des nacelles	
CONCLUSIONS	127
BIBLIOGRAPHIE PAR CHAPITRE	131
PHOTOGRAPHIES	

AVANT PROPOS

Le fluor, dont l'existence avait été soupçonnée par SCHEELE n'a pu être isolé par la suite, malgré les travaux de DAVY, AMPERE et FARADAY, qu'en 1886 par MOISSAN. Il est certain que ces auteurs ont dû être gênés par une technologie contemporaine inadaptée à la réactivité tout-à-fait exceptionnelle de ce composé. MOISSAN utilisant rapidement sa découverte fit réagir cet élément avec un grand nombre d'autres composés [01]. Depuis lors, la chimie du fluor n'a cessé d'occuper une place de choix dans la recherche moderne et nombreuses sont les publications et communications qui s'y rapportent tant en chimie organique qu'en chimie minérale.

Passée la découverte du fluor et de ses premières combinaisons, les grandes étapes ont été successivement la découverte des interhalogènes par RUFF et ses collaborateurs, de l'oxyde de fluor par LEBEAU et DAMIENS et les fluorures de gaz rares par BARTLETT et collaborateurs.

Pendant très longtemps, le fluor a été utilisé seul puis sont apparus certains composés interhalogénés dont les propriétés chimiques sont très voisines du fluor. Ces corps peuvent en général entrer en combinaison avec n'importe quel composé ou molécule ; les deux difficultés principales étant d'une part d'arrêter la réaction à un stade choisi et d'autre part de construire un appareillage résistant bien à ces réactifs.

L'objet de ce travail se rapporte d'une part à la synthèse d'ensemble des préparations des composés interhalogénés et d'une étude de leurs propriétés en phase condensée, et d'autre part de la détermination de leur enthalpie de formation suivie de considérations toutes spéculatives sur l'existence possible d'autres composés susceptibles d'être élaborés. Deux familles de composés interhalogénés seront étudiées, l'une ne comportant que les combinaisons entre le fluor et le chlore ou fluorures de chlore, l'autre famille étant constituée

par certains composés formés entre le chlore, le fluor et l'oxygène ou composés oxychlorofluorés.

Parmi les quatre composés possibles entre le fluor et le chlore, trois sont connus :

- ClF préparé pour la première fois par DOMANGE et NEUDORFFER [02] est le plus stable, c'est un agent aussi chlorurant que fluorurant et dont les caractéristiques physiques le rapprochent du fluor (grande stabilité thermique, tension de vapeur...).

- ClF_3 , découvert par RUFF et KRUG [03] est aussi un composé stable mais nettement plus fluorant que ClF ou le fluor lui-même ; c'est le composé de base pour les études utilisant le fluor et ses dérivés. En effet, ClF_3 se conserve facilement et ses caractéristiques physico-chimiques sont telles qu'on l'emploie aussi bien pour le conditionnement de l'appareillage que comme agent de fluoration.

- Le dernier composé connu, ClF_5 découvert par D.F. SMITH [04] est un corps ressemblant au ClF_3 par ses propriétés chimiques et ses caractéristiques thermodynamiques. Ce composé étant légèrement plus réactif (fluorant) et un peu moins stable.

- Enfin pour ClF_7 , toutes les tentatives effectuées à ce jour sont restées vaines, probablement dues au fait de l'empêchement stérique autour de l'atome de fluor.

Pour la deuxième série, les composés oxychlorofluorés, l'introduction d'atomes d'oxygène perturbe quelque peu les propriétés de la molécule. Ainsi le premier composé ClOF qui dérive de chlore au degré d'oxydation 3 et qui doit s'écrire OClF est un composé dont l'existence même n'est pas une certitude COOPER et coll. [05] et MACHETEAU [06] ont décelé sa présence mais son état en tant que corps pur, aussi bien que sa préparation, n'ont pu être effectués. Le fait qu'il soit instable et explosif, même à basse température, ne favorise guère son étude. Pour le second composé O_2ClF nous retrouvons un corps stable, sous certaines conditions, correspondant au degré d'oxydation 5 du chlore (série de ClF_5). C'est le composé oxychlorofluoré le plus anciennement connu et l'expérience prouve qu'il existe souvent dans les phases gazeuses provenant simplement de la fluoration énergique d'une canalisation par ClF_3 par exemple (présence d'oxydes métalliques). Cette molécule préparée par SCHMITZ et SCHUMACHER [07] est assez instable,

surtout en présence de métal. On peut remarquer à ce propos que ce composé est très difficile à purifier du fait que ses propriétés physiques sont très voisines de celles des produits de sa décomposition tel Cl_2O par exemple.

Pour le degré d'oxydation 7 du chlore nous avons deux composés possibles O_3ClF et O_3ClOF . En opposition aux deux premiers décrits, O_3ClF est une molécule particulièrement stable (comme le laisse prévoir la symétrie de cette molécule) à un tel point que lors de nos expériences mis en présence d'hydrogène même à 200°C , aucune trace de décomposition ne peut être décelée, contrairement aux autres composés.

Les propriétés fluorantes de O_3ClF sont plus faibles que celles des autres interhalogènes ; c'est le composé de base pour les fluorations des molécules organiques. Ce composé a été découvert par BODE et coll. [08] et a fait l'objet de très nombreuses études.

Le deuxième composé oxychlorofluoré qui correspond au degré d'oxydation 7 du chlore, O_3ClOF , possède une liaison Cl-OF très instable, c'est un agent fluorant très énergique, instable et explosif, qui se décompose avec formation de fluor et d'oxygène. Il a été découvert et décrit lors des travaux de GILSON et coll. [09] ; un procédé industriel de fabrication est proposé par MACHETEAU [06]. Sa conservation en récipient métallique à l'état pur, même en faible quantité, est impossible sans risques graves.

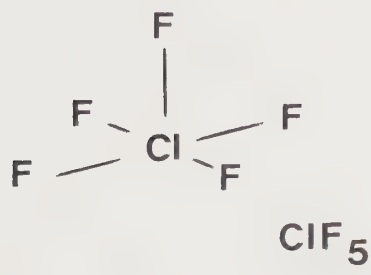
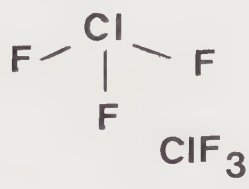
Le dernier composé oxychlorofluoré dans ce travail, OClF_3 , correspond à la valence 5 du chlore ; il a été découvert par ISABEY et coll. [010] et ses propriétés font l'objet actuellement de nombreux travaux. C'est le composé le plus fluorant que l'on connaisse, bien que relativement stable, sa conservation à l'état pur est extrêmement difficile ainsi que sa synthèse d'ailleurs. Dans cette série, il existe un composé correspondant à la valence 7 du chlore, O_2ClF_3 , mais étant donné la quasi impossibilité d'en obtenir, nous n'avons pu en faire l'étude. Cette molécule découverte et synthétisée par CHRISTE et coll. [011] est un composé encore plus fluorurant que OClF_3 . Toutefois, les quelques données thermodynamiques que l'on possède sur ce corps le rapprochent de OClF_3 .

Au cours de cette étude, nous suivrons donc l'évolution des composés suivant leur nombre d'atome de fluor puis suivant leur nombre d'atome d'oxygène à chlore et fluor constants, en nous attachant plus particulièrement aux propriétés thermodynamiques et structurales

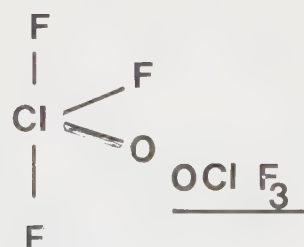
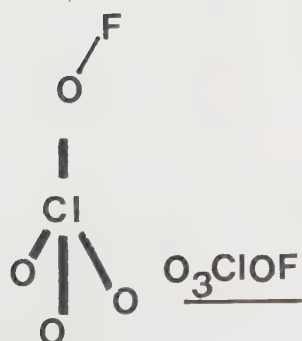
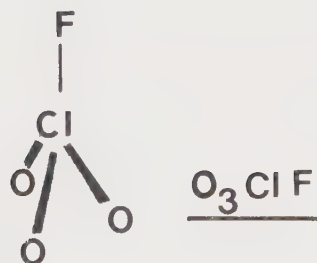
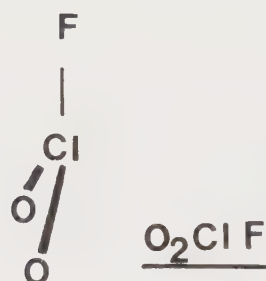
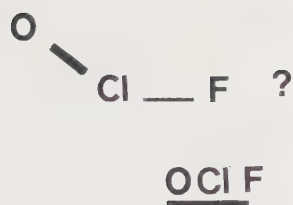
non connues à ce jour. Par exploitation purement théorique des résultats expérimentaux, nous tracerons le diagramme des enthalpies de formation des composés connus et à venir entre le chlore, le fluor et l'oxygène avec quelques considérations générales sur leur stabilité probable.

Cette étude a nécessité la réalisation et la mise au point de deux calorimètres et, à ce propos, il convient de remarquer que l'un des points le plus intéressant à cette chimie du fluor est que l'expérimentateur doit sans cesse mêler le souci de perfectionner la technologie expérimentale à ses préoccupations purement de recherche.

COMPOSES CHLOROFLUORES



COMPOSES OXYCHLOROFLUORES



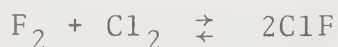
1 - INTRODUCTION

1.1 - Préparations et structures des composés chlorofluorés

De cette famille nous connaissons actuellement trois composés : ClF , ClF_3 et ClF_5 .

a - Le monofluorure de chlore ClF

ClF est obtenu par action du fluor sur le chlore légèrement humide [1.1] à la température ambiante selon la réaction :



Il y a formation d'un peu de ClF_3 . C'est donc une réaction qui donne des composés du chlore à des degrés d'oxydation divers. On peut utiliser la réaction de réduction du ClF_3 par le chlore selon la méthode préconisée par MACHETEAU :



Par cette méthode, nous obtenons ClF exempt de dérivés oxygénés et de HF . Il suffit dans ce cas d'éliminer ClF_3 en excès par distillation simple. (ébullition $\text{ClF} = -100^\circ\text{C}$ $\text{ClF}_3 = +12^\circ\text{C}$).

ClF se conserve parfaitement dans des récipients en Monel.

Propriétés du ClF

Point de fusion : $-155,6^\circ\text{C}$

Point d'ébullition : $-100,1^\circ\text{C}$

Température critique : -14°C (57 atm)

Tension de vapeur : $\lg P_{\text{mmHg}} = 15,738 - \frac{3109}{T} + \frac{1,538 \cdot 10^5}{T^2}$

$$70 < (T \text{ en K}) < 170$$

ClF est fabriqué par la société des usines civiles de Pierrelatte (S.U.C.P.), les prises d'essais sont purifiées "in situ" par microsublimation fractionnée avant chaque prélèvement.

Structure de ClF

La molécule ClF gaz est linéaire [1.2 et 1.3] de la forme (figure 1.1)

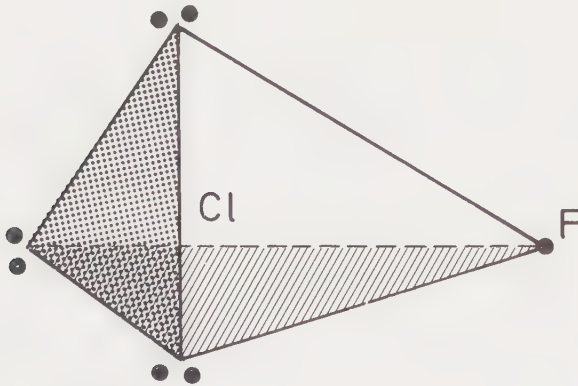


Figure 1.1

distance Cl-F = 1,62811 Å

b - Le trifluorure de chlore ClF₃

ClF₃ est obtenu par action du fluor sur le chlore entre 250 et 300°C selon l'équation [1.4]



dans un récipient en nickel ou en cuivre.

Les traces de HF sont éliminées par passage sur du NaF en granules ; quant aux produits secondaires tels Cl₂ et ClF, ils sont séparés par distillation sous vide, respectivement à -40 et -80°C.

ClF₃ se conserve parfaitement dans des récipients en Monel ou nickel ou simplement en acier. Il est possible de le conserver longtemps pur à condition que le récipient magasin soit parfaitement adapté (prétraitement de surface par fluoration énergétique initiale).

Propriétés du ClF₃

Point de fusion : - 76,3°C

Point d'ébullition : 11,76°C

Point triple : - 76,31°C

Tension de vapeur : $\lg P \text{ mmHg} = 7,36711 - \frac{1096,917}{t+232,75}$

$$-47 < t^{\circ}\text{C} < 30$$

On pourra consulter la monographie de GILLARDEAU et VINCENT sur ClF₃ . [1.5].

Structure de ClF₃

La molécule gazeuse a la forme d'un T déformé [1.6 à 1.13] (figure 1.2)

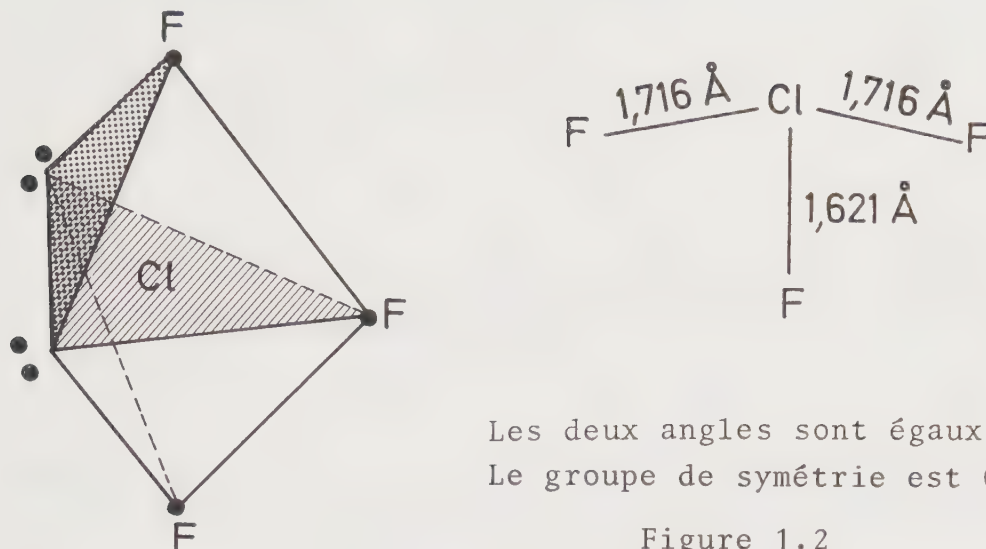


Figure 1.2

ClF₃ est fabriqué en grande quantité par SUCP. Les prises d'essais sont purifiées par sublimation fractionnée.

c - Le pentafluorure de chlore ClF₅

ClF₅ a été obtenu pour la première fois à partir de la réaction [0.4] :



avec un très grand excès de F₂ à 350° sous 250 atm. ; BOUGON [1.14 et 1.15] après optimisation des conditions opératoires (recyclage du ClF₃) effectue cette synthèse à plus basse pression.

De nombreux autres procédés ont été décrits tant chimiques, [1.14 à 1.16, 1.18, 1.19] photochimiques [1.20], que par décharge électrique [1.21, 1.22], par électrolyse [1.23, 1.24, 1.25]. On trouvera un résumé de ces diverses préparations dans la monographie de R. BOUGON [1.14].

Propriétés de ClF₅

Point de fusion : - 95 à - 103°C

Point d'ébullition : - 13 à - 14°C

Tension de vapeur : $\lg P(\text{atm}) = 4,6029 - \frac{1,197}{T(\text{k})}$

200 < (T K) < 400 [1.17]

ClF_5 peut être conservé dans des récipients en Monel ou mieux en Kel.F avec les mêmes précautions que pour ClF_3 . Notons à ce propos que ClF_3 ne doit pas être conservé dans des récipients en Kel.F à cause de la diffusion du gaz à travers les parois.

ClF_5 a été préparé et purifié dans les laboratoires du service.*

Structure de ClF_5

Le gaz et le liquide ont la structure du groupe de symétrie C_{4v} (figure 1.3) à quatre fluors équivalents (base). [1.47].

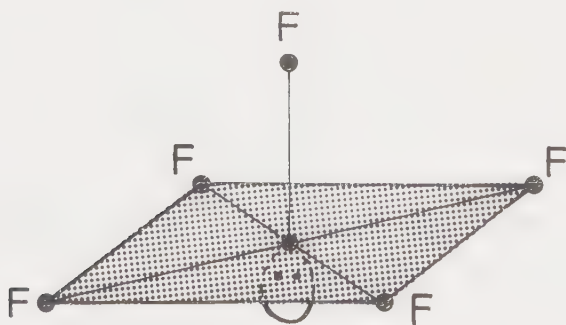


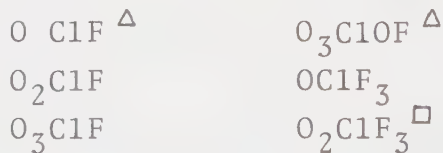
Figure 1.3

avec pour distance	Cl-F base	= 1,72 Å
	Cl-F sommet	= 1,62 Å

Le chlore est très près du plan de base de la pyramide et probablement légèrement en-dessous (répulsion des deux électrons restants, non liants, du chlore).

1.2 - Préparations et structures des composés oxychlorofluorés

De cette famille, nous connaissons actuellement six composés dont deux très instables (Δ) et un troisième ($\square$) fabriqué en très petite quantité seulement (quelques mg).



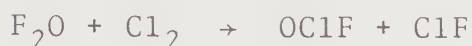
* Laboratoire de Monsieur BOUGON DGI CEN/SACLAY

a - OC1F_Fluorure_de_chlorosyle

Ce composé a été envisagé par RUFF [1.50] comme produit d'hydrolyse du trifluorure de chlore. MACHETEAU [0.6] propose deux méthodes de préparation, l'une par hydrolyse du ClF_3 à basse température, selon l'équation :



l'autre par action du chlore sur F_2O selon :



en présence de catalyseur (CuF_2 ou NiF_2) vers 100°C . A cette température, le OC1F formé se décompose très rapidement et même à -80°C il n'est pas possible de l'isoler ni de le conserver.

Bien que son existence formelle ait été reconnue [0.6], il se comporte plutôt comme composé intermédiaire non isolable dans la préparation de O_2ClF [1.26].

La seule donnée physique observée est une zone de fusion située entre -70 à -80°C [0.6].

Structure de OC1F

L'observation de la seule donnée spectrale obtenue sur ce composé permet d'envisager une molécule non linéaire de la forme [0.5] (figure 1.4).

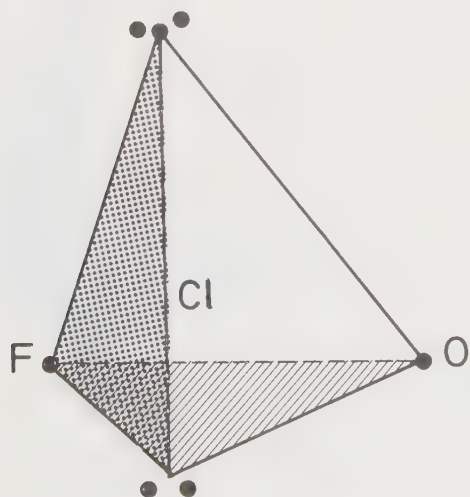


Figure 1.4

b - O₂ClF Fluorure de chloryle

SCHMITZ et SCHUMACHER [0.7] ont proposé la réaction contrôlée du fluor sur ClO₂ ; dans cette méthode on peut remplacer le fluor par F₂Ag [1.27]. O₂ClF résulte de la décomposition thermique de son homologue O₃ClF vers 450/500°C [1.28] enfin MACHETEAU [0.6 et 1.29] propose l'action de Cl₂O sur AgF₂.

Citons comme autres méthodes :

l'action de BrF₃ sur KClO₃
l'action de F₂ sur ClO₂Na
l'action de ClO₂ sur AgF₂

Propriétés physiques

Point de fusion : - 115°C

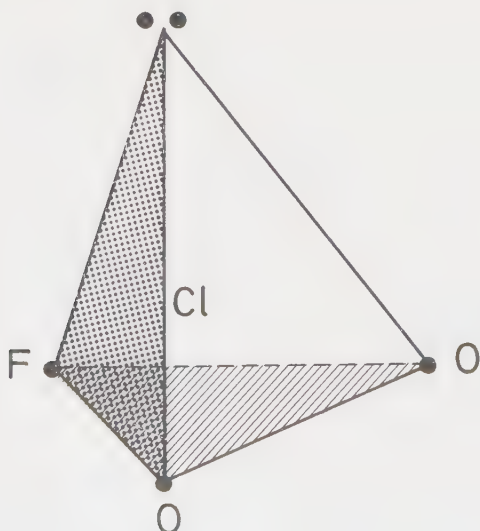
Point d'ébullition : - 6°C

O₂ClF se conserve bien dans des récipients en Monel ou mieux en Kel.F. La moindre trace de produits de décomposition ou d'impuretés dues à sa préparation le colore en rouge-orange et catalyse sa décomposition.

O₂ClF est fabriqué industriellement par S.U.C.P. Les prises d'essais sont purifiées sur place par sublimation fractionnée.

Structure de O₂ClF

La molécule de O₂ClF n'est pas plane [1.30 et 1.31] (figure 1.5).



distance Cl-O = 1,434 Å
ClF = 1,664 Å

Figure 1.5

c - O_3ClF le fluorure de perchlore

C'est le composé le plus stable de cette série, il est obtenu en grande quantité par la fluoration du chlorate de potassium [1.32]

On peut l'obtenir aussi par action de l'acide fluosulfonique sur le perchlorate de potassium [1.33] ainsi que par l'électrolyse d'une solution de perchlorate de sodium dans HF anhydre [1.34].

Propriétés physiques

Point d'ébullition : - 46,8°C

Point de fusion : - 146°C

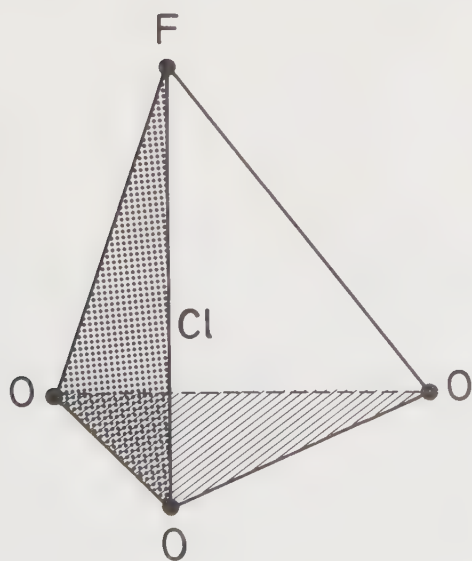
Tension de vapeur $\lg P(\text{mmHg}) = 18,90112 - \frac{1443,467}{T} - 4,09566 \lg T$
 $230 < (T \text{ k}) < 400$

Ce composé thermiquement stable jusqu'à 500°C se conserve facilement dans des pots en Monel.

O_3ClF est également fabriqué par S.U.C.P.

Structure de O_3ClF

La configuration spatiale de cette molécule gaz est de la forme tétraédrique [1.35] (figure 1.6).



distance $Cl-O = 1,40 \text{ \AA}$
 $Cl-F = 1,57 \text{ \AA}$

Figure 1.6

de symétrie C_{3v} (d'après le modèle des ions ClO_4^-) comme O_3BrF . [1.36 à 1.39].

Il n'existe pas de renseignements sur la structure du liquide et du solide.

d - O_3ClOF L'oxyfluorure de perchloxyyle

La seule préparation relevée dans la littérature [0.9] est l'action du fluor sur l'acide perchlorique selon l'équation générale :



Les mêmes auteurs indiquent sa formation par l'action du fluor sur le chlorate de potassium. MACHETEAU [0.6] propose l'action du fluor sur l'azéotrope de l'acide perchlorique dans des barboteurs en Kel-F.

Enfin, nous avons nous-mêmes essayé de fabriquer O_3ClOF par action de ClF_3 sur un mélange $ClO_4K + NaF$ à différentes températures (voir chapitre 4).

Ce composé est extrêmement difficile à manipuler à cause de son instabilité surtout en grande quantité (voisine du gramme) même à basse température. Du fait de son pouvoir fluorant extrêmement énergétique, il n'est pas possible de le conserver pur dans quelque récipient que ce soit.

Propriétés physiques

Point de fusion : $-167^\circ C$

Point d'ébullition : $-16^\circ C$

Structure de O_3ClOF

Les rares informations parues sur ce composé lui donneraient la forme spatiale suivante [1.48, 1.49] (figure 1.7).

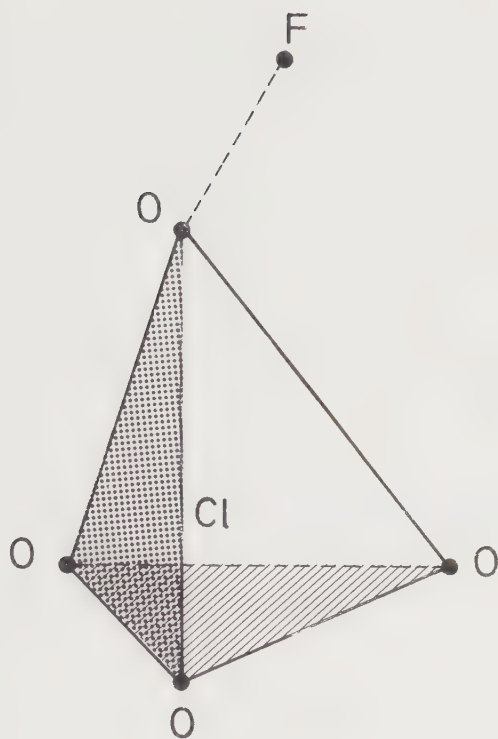
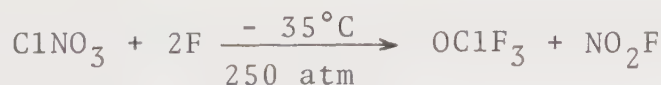


Figure 1.7

La deuxième famille des composés oxychlorofluorés comprend deux membres OC1F_3 et O_2ClF_3 .

e - OC1F_3 ou trifluorure de chlorosyle

La première publication sur ce composé a été faite par BOUGON, ISABEY et PLURIEN [1.10]. Pour sa fabrication ils préconisent la réaction de fluoration de ClNO_3 par le fluor suivant l'équation :



C'est un agent fluorurant des plus énergique ; il est relativement instable ainsi dès la température ordinaire dans des récipients en Monel, il se décompose lentement en O_2ClF .

Par chauffage à 300°C il produit un mélange de ClF_3 et d'oxygène.

D'autres préparations sont signalées par fluoration de Cl_2O et de NaClO_2 [1.40] et par action de ClF_5 sur OF_2 [1.43].

Propriétés physiques

Point de fusion : - 42°C

Point d'ébullition : + 29°C

Tension de vapeur $\lg P$ (mmHg) = $8,433 - \frac{1680}{t}$

$$- 23 < (t^{\circ}\text{C}) < 31$$

Ce composé doit impérativement être conservé dans des récipients en Kel.F.

En phase gazeuse et liquide, la molécule est de la forme (figure 1.8) :

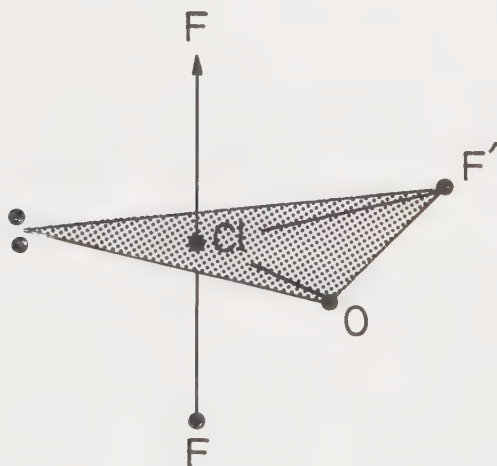


Figure 1.8

de symétrie C_s [0.10, 1.41].

avec les distances :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl-O} = 1,42 \text{ \AA} \\ \text{Cl-F'} = 1,62 \text{ \AA} \\ \text{Cl-F} = 1,72 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

et pour les angles

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{O-Cl-F'} = 120^{\circ} \\ \text{O-Cl-F} = 90^{\circ} \\ \text{F-Cl-F'} = 90^{\circ} \end{array} \right.$$

f - O_2ClF_3 ou trifluorure de chloryle

Découvert par CHRISTE [0.11] ce composé est extrêmement difficile à préparer. Cet auteur indique l'action de FNO sur $ClO_2^+ PTF_6^-$ mélangé avec 10 % de $ClF_2O_2 + PTF_6$ à $78^\circ C$ pendant plusieurs jours.

Ce composé est relativement stable à $25^\circ C$ avec une volatilité intermédiaire entre ClF_5 et O_3ClF .

Point de fusion vers $-132^\circ C$.

Structure de O_2ClF_3

Il existe très peu de publications sur ce composé tout nouveau. Les molécules gazeuses seraient du groupe de symétrie C_{2v} [0.11, 1.42] (figure 1.9) :

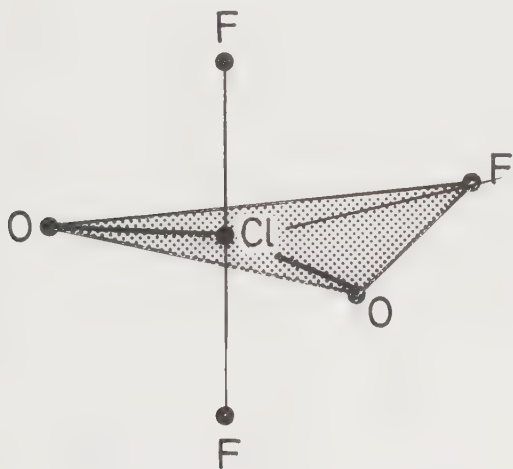


Figure 1.9

d'autres préparations et quelques propriétés spectrales de ce composé ont été publiées récemment [1.43 à 1.46].

$OClF_5$ ou pentafluorure de chlorosyle

Ce composé non encore isolé a été envisagé au cours de processus de réaction permettant sa préparation [1.42].

Aucune hypothèse sur sa structure possible n'a été émise (figure 1.10).

Elle pourrait, suivant le modèle de ClF_5 , être de la forme :

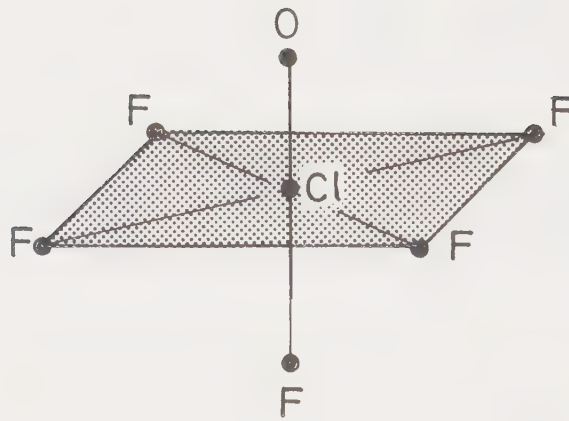


Figure 1.10

2 - ETUDE DES PHASES CONDENSEES

Cette étude calorimétrique des phases condensées des composés chloro et oxychlorofluorés solides et liquides a permis de déterminer leurs chaleurs de fusion puis de rechercher et éventuellement de mesurer les différentes transitions ou transformations qui se produisent dans ces solides. Actuellement, le seul composé qui a fait l'objet d'une recherche dans ce domaine et par une voie non calorimétrique [2.1] est ClF_3 . Dans cette partie de l'étude, plusieurs faits ont été mis en évidence telle la présence d'association de certains composés en phase liquide (ClF_3 , ClO_2F et ClOF_3), principalement sous forme de dimères à courte durée de vie ; un phénomène de phase solide plastique pour ClF_5 a été reconnu et différentes formes de solides ont été trouvées pour ClF , ClF_3 et ClF_5 . Par contre aucune transition solide/solide n'a été observée pour les composés oxychlorofluorés.

Enfin, il a été nécessaire de développer un appareil de mesure sensible et robuste pour effectuer l'ensemble de ces mesures (Microcalorimètre).

2.1 - Méthode expérimentale

Les chaleurs de fusion ont été déterminées à l'aide d'un microcalorimètre du type fluxmètre spécialement adapté tant aux composés fluorés qu'aux mesures à basse température.

a - Principe du microcalorimètre (figure 2.1)

Dans ce type d'appareil la chaleur produite s'écoule de la source chaude (A) vers la source froide (B) à travers un système de détection qui produit un signal mesurable proportionnel à chaque instant à l'écart de température entre les deux sources. Le système de détection a donc deux fonctions essentielles : mesurer l'écart de température et transmettre la chaleur d'une source à l'autre.

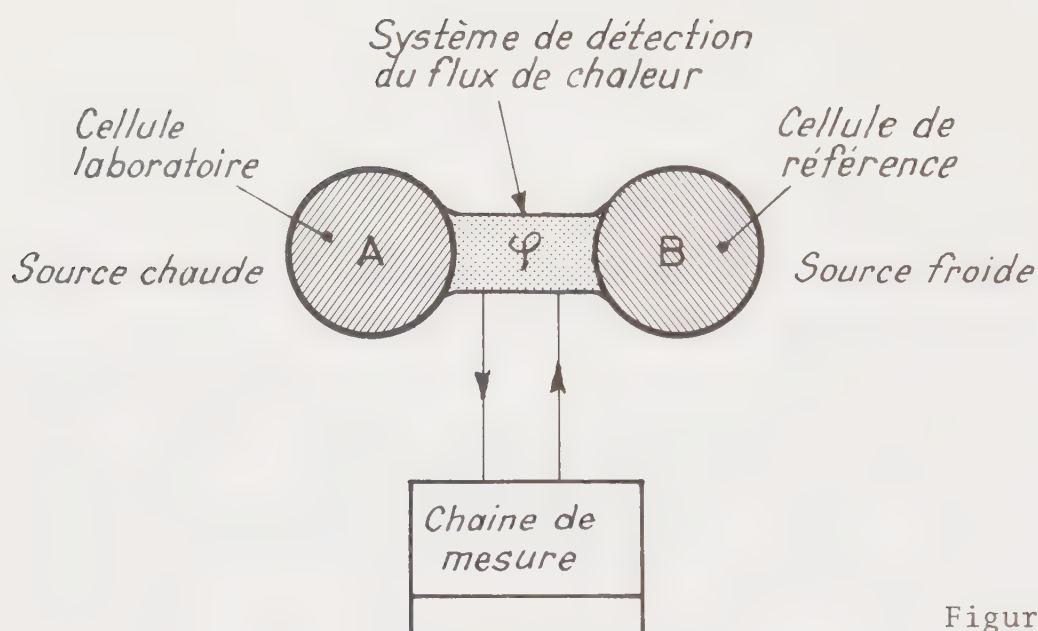


Figure 2.1

En l'absence d'effet thermique dans l'une ou l'autre des cellules, on n'observe aucun flux de chaleur passant dans le fluxmètre. Les deux cellules sont à la même température. Dès qu'il se produit un effet calorifique dans une cellule (échauffement ou refroidissement) on peut déceler une différence de température entre A et B.

Il apparaît une f.e.m. aux bornes de la pile thermo-électrique ; le flux de chaleur passant partiellement ou totalement de la source chaude vers la source froide à travers le fluxmètre. On peut remarquer à ce propos que la différence de température entre A et B sera maximale, en l'absence de fuites parasites, s'il ne passe aucun flux de chaleur dans le fluxmètre : Pour un montage donné, l'amplitude du signal (f.e.m.) est proportionnelle à la différence de température entre les soudures de la pile thermo-électrique.

Depuis la première application de l'utilisation des thermocouples en série comme fluxmètre par A. TIAN [2.2 et 2.3] de nombreux appareils fonctionnant sur ce principe ont été construits et perfectionnés. Ces calorimètres sont du type "à mesure totale du flux de chaleur" dont l'exemple le plus parfait est celui de E. CALVET [2.4 et 2.5] ou à "mesure partielle du flux de chaleur" tel celui de PETIT-EYRAUD [2.6 et 2.7] développé par RICHARD [2.8] et modifié par RADENAC [2.9].

Le microcalorimètre utilisé pour cette étude est décrit en détail dans le paragraphe 4.

b - Technique opératoire

Pour les mesures des chaleurs de fusion et de transition l'échantillon est placé dans une petite nacelle spéciale étanche dont le remplissage s'effectue sous vide (voir paragraphe 4.3). Cette nacelle est placée dans l'une des cellules du calorimètre, l'autre recevant une nacelle vide afin d'équilibrer au mieux les capacités calorifiques de l'ensemble. La température du calorimètre est programmée linéairement à l'aide d'un régulateur programmeur du type P.I.D. (figure 2.2) soit en montée soit en descente de température selon le cas.

Schéma de l'installation

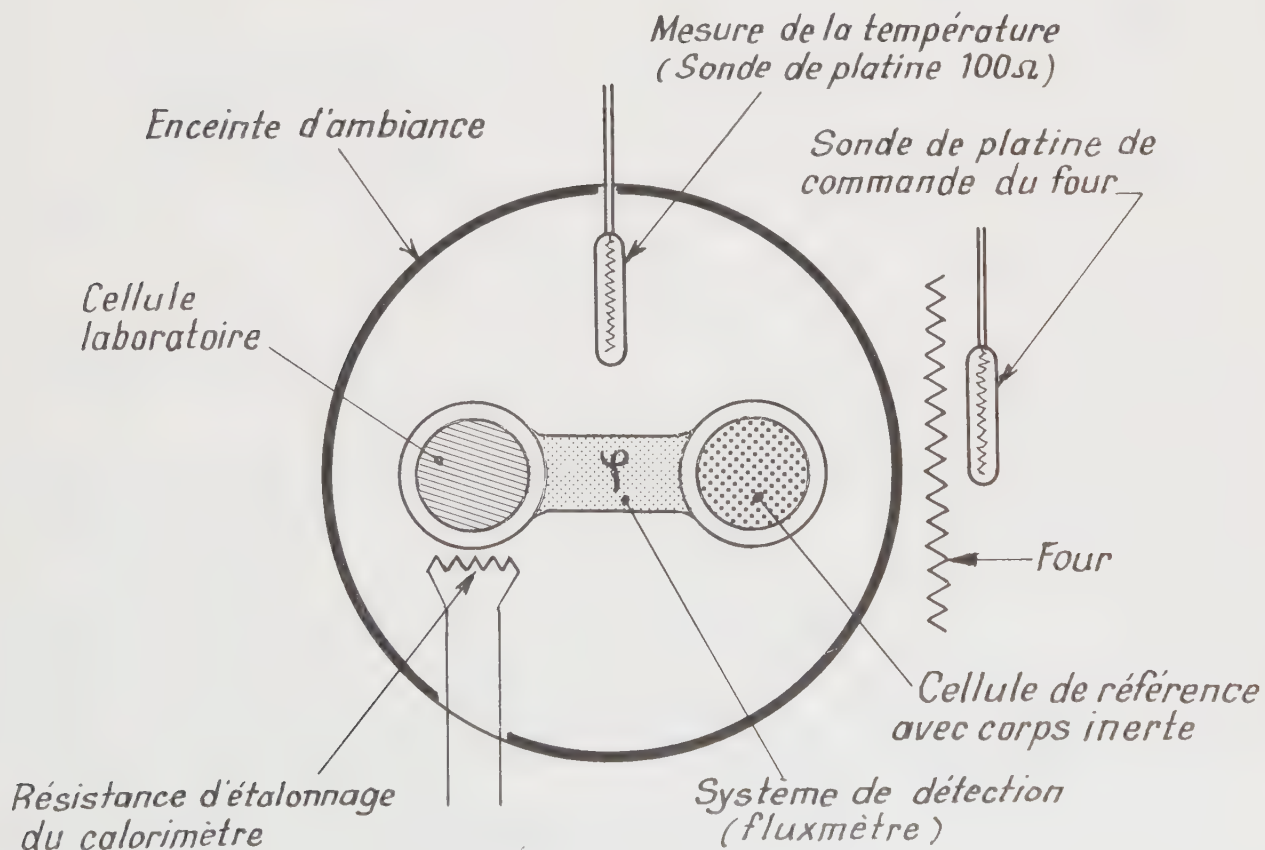


Figure 2.2

A l'intérieur de la nacelle les transformations se produisent à volume constant ; on mesure ainsi la chaleur de fusion du composé sous sa tension de vapeur saturante.

Etant donné que la température de fusion varie relativement peu avec la pression et compte tenu de la précision des mesures, on peut confondre la température observée avec la température de fusion à la pression atmosphérique.

Le signal produit par le fluxmètre est enregistré et l'on y distingue trois périodes (figure 2.3).

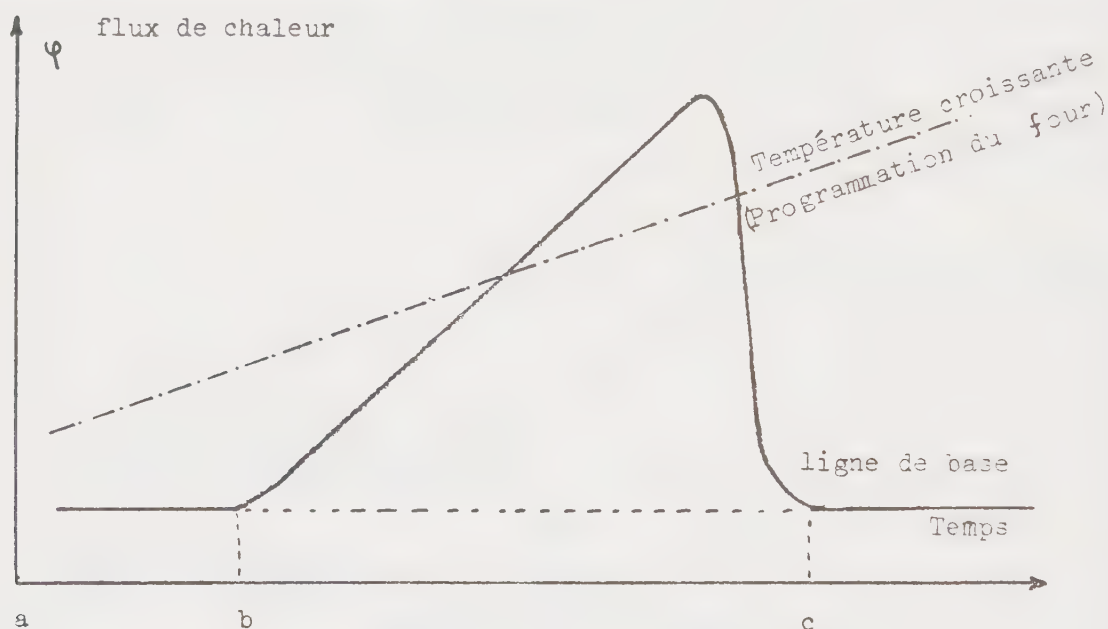


Figure 2.3

Période a-b : La ligne de base en l'absence d'effet thermique dans la nacelle est parallèle à l'axe des temps.

Période b-c : En b, commence la fusion. La courbe est croissante car à chaque instant la quantité de composé qui fond est proportionnelle à la quantité de chaleur apportée par le four à la cellule. En effet, la température de l'échantillon reste constante pendant la fusion alors que la température du four croît linéairement. L'écart de température entre les deux s'accroît et la quantité de chaleur passant du four à l'échantillon s'accroît pratiquement dans les mêmes proportions ; il s'ensuit que la quantité d'échantillon qui fond s'accroît de même, d'où l'allure "triangulaire" du thermogramme enregistré.

Période c-d : En c il n'y a plus que du liquide, aucun flux de chaleur passe dans le détecteur (fluxmètre). La courbe redevient parallèle à l'axe des temps. A ce moment, trois cas sont à considérer :

- 1 - Les deux phases (solide et liquide) ont des chaleurs spécifiques sensiblement égales. Les deux lignes de base sont dans le prolongement l'une de l'autre ;
- 2 - Les deux phases ont des chaleurs spécifiques très différentes ; les lignes de base sont décalées mais parallèles entre elles ;
- 3 - Il y a une transformation (dimérisation par exemple) dans le liquide, les deux lignes de base ne sont plus parallèles.

La description très détaillée, les caractéristiques précises et les remarques sur le fonctionnement de cet appareil sont rapportées dans le chapitre 4.

2.2 - Enthalpies, entropies et températures de transition et de fusion

Tableau résumé des enthalpies, entropies et températures de fusion mesurées par calorimétrie (tableau 2.1).

Composés	$\Delta H_{\text{fusion}}/\text{mole}$		ΔS_{fusion} U.E.	température k
	Joules	calories		
C1F	2 590	618	5,58	110,66
C1F ₃	7 480	1 788	9,04	197,66
C1F ₅	1 600	383	2,12	180,96
O ₂ C1F	6 030	1 440	9,60	150,16
O ₃ C1F	3 770	901	7,12	126,66
OC1F ₃	8 260	1 975	8,63	228,96

Tableau 2.1

Tableau résumé des enthalpies, entropies et température de transition mesurées par calorimétrie (tableau 2.2).

Composés	Transition			Transformation			Température K
	$\Delta H_t/\text{mole}$		ΔS_t	$\Delta H_t/\text{mole}$		ΔS_t	
	Joules	Calories		U.E.	Joules		
ClF	380	91	0,84	694	166	1,53	107,66-108,36
ClF ₃	1 494	357	1,85	-	-	-	192,96
ClF ₅	90	21,5	0,18	3 500	386	5,20	116,76-160,66
O ₂ ClF O ₃ ClF OClF ₃	Aucune transformation entre 80 et 273 K						

Tableau 2.2

Pour chaque détermination, nous effectuons de huit à dix mesures du phénomène afin d'obtenir une meilleure précision et d'éliminer éventuellement les causes accidentelles d'erreur (fuite des nacelles, dégradation du produit, etc...). Les prises d'essai sont soigneusement purifiées avant chaque prélèvement et la pureté du produit est vérifiée par analyse I.R. et microsublimation avant et après chaque expérience.

2.2.1 - Composés chlorofluorés

a - Le monofluorure de chlore ClF

L'impossibilité de prendre une prise d'essai importante de ce composé alliée à des températures de transformation relativement basses rendent difficiles l'étude du ClF. Aucune transition n'a été signalée à ce jour.

a.1 - Résultats expérimentaux

On distingue sur le thermogramme enregistré plusieurs accidents (figures 2.4 et 2.5).

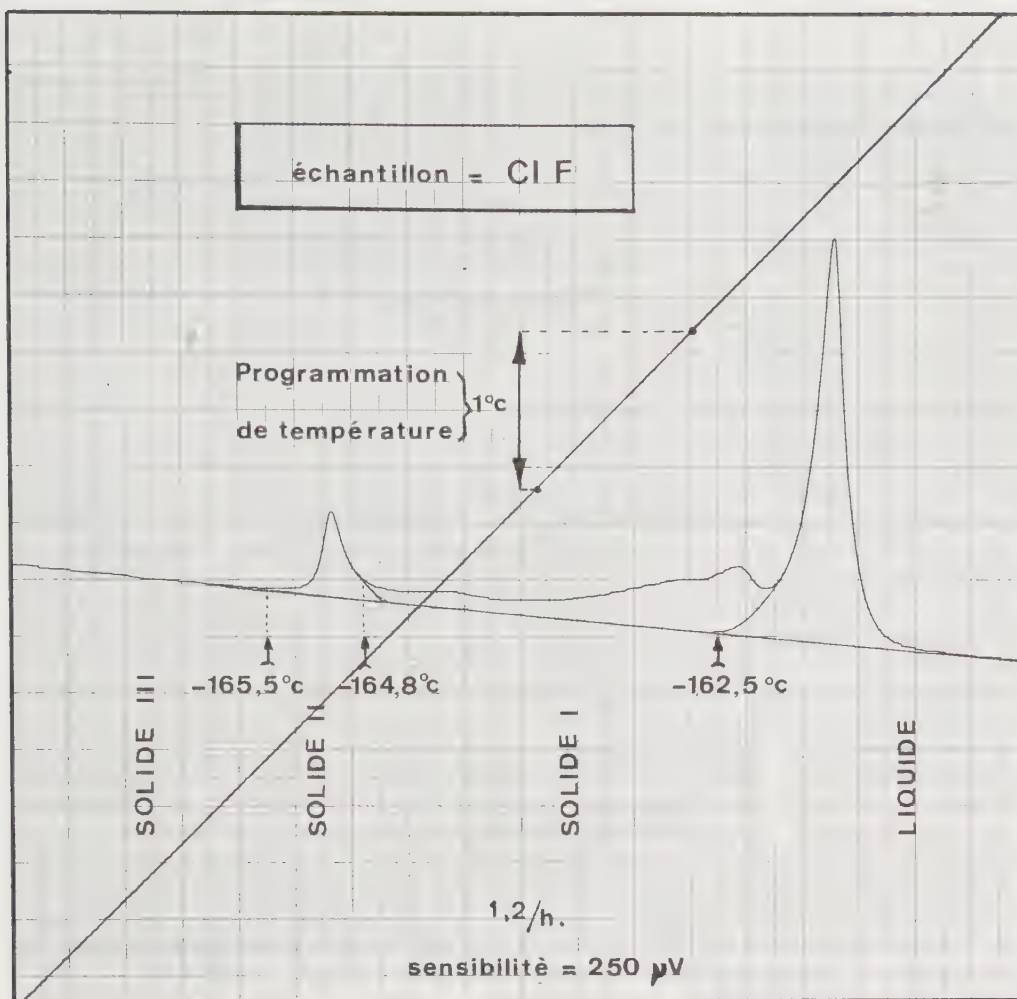


Figure 2.4

soit dans le sens d'un accroissement de température :

- une transition rapide à $-165,5^{\circ}\text{C}$
- une transformation lente comprise entre $-165,5$ et $-162,5^{\circ}\text{C}$
- enfin la fusion à $-162,5^{\circ}\text{C}$.

Par un choix judicieux de la vitesse de chauffage du calorimètre on peut mettre en évidence les différents caractères de ces transformations (figure 2.5). Malheureusement, vue les difficultés expérimentales et la petitesse des phénomènes, il n'a pas été possible de compléter ces mesures par d'autres méthodes d'observation (R.M.N. et spectroscopie Raman).

Vitesse de chauffage

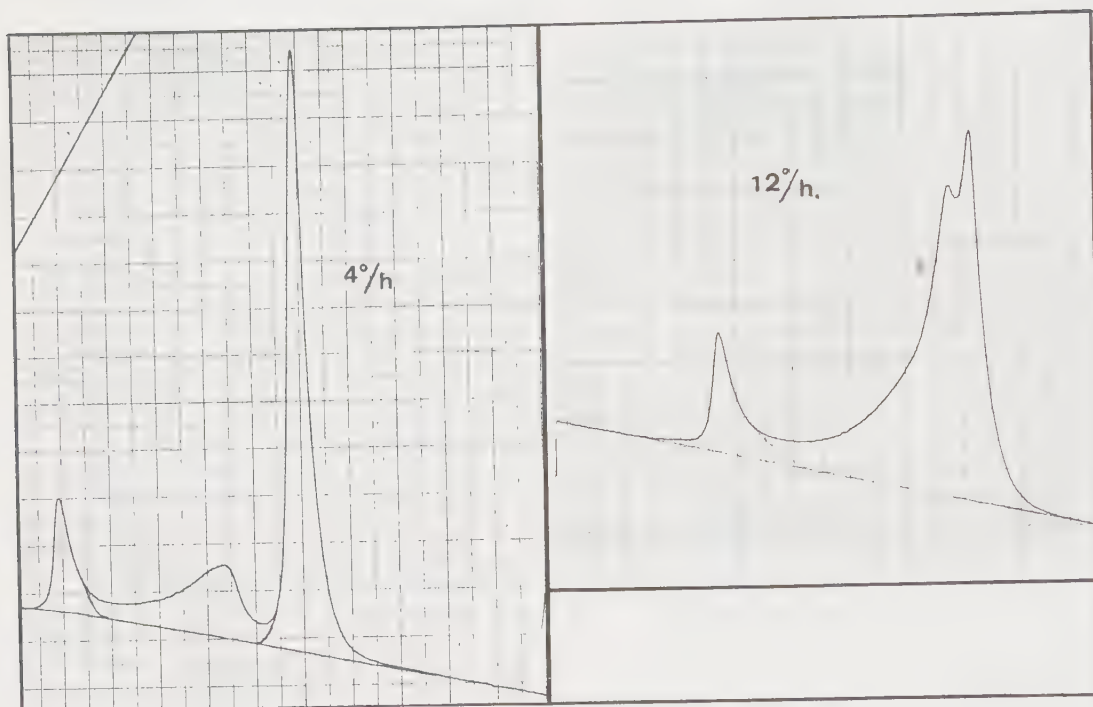


Figure 2.5

Pour la première transformation (basse température) et en fonction de l'expérience acquise, il semble très probable que ce soit une transition solide/solide.

Pour la transformation lente intermédiaire plusieurs explications sont possibles.

1 - Il s'agit bien d'une autre transition

2 - Il s'agirait de l'effet isotopique du chlore. En effet, le chlore normal est constitué de 24,6 % de ^{37}Cl et 75,4 % de ^{35}Cl les deux composés ainsi formés avec le fluor ayant une température de fusion légèrement différente. Plusieurs faits semblent étayer cette hypothèse.

- aux vitesses rapides de programmation le "pic" intermédiaire se déplace nettement vers le pic de fusion (figure 2.5),

- une anomalie apparaît également sur la courbe de fusion de ClF_3 (figures 2.6 et 2.7).

Quoi qu'il en soit, il n'est pas possible actuellement de choisir parmi l'une ou l'autre de ces hypothèses.

a.2 - Chaleurs de transition

Transformation basse température

N°	mole ClF 1.10^{-3}	Calories dégagées	Température °C	ΔH_{Tr} cal./mole	ΔS_{Tf} U.E.
1	0,2038	0,0229	-	112	1,04
2	0,2038	0,0222	- 165,7	109	1,01
3	0,2038	0,0228	- 166	112	1,04
4	0,1892	0,0157	- 165,5	83	0,77
5	"	0,0143	- 165,7	76	0,70
6	"	0,0157	- 165,3	83	0,77
7	0,1892	0,0161	- 165,5	85	0,79
8	"	0,0157	- 165,5	83	0,77
9	"	0,0145	- 165,5	76	0,71

Tableau 2.3

Pour cette série de manipulations sur ClF les prises d'échantillons n'excèdent pas quelques mg (10 environ). En effet, les cellules sont remplies et pesées à une température (ambiante) telle que l'on se trouve au-delà de la température critique, d'où une faible prise d'essai malgré une forte pression initiale dans les cellules (12 atmosphères). Pour cette même raison, la précision sur les prises d'essai sont faibles (10 mg à $\pm 0,2$).

Valeur moyenne obtenue pour l'ensemble des résultats.

$$\left[\begin{array}{l}
 \Delta H_{Transf.} = \begin{cases} 91,0 \text{ cal./mole} \\ 380 \text{ J/mole} \end{cases} \quad \sigma_x = \begin{cases} 15 \\ 62 \end{cases} \text{ écart type} \\
 \Delta S_{transf.} = 0,84 \text{ U.E.} \\
 T^\circ \text{ de transformation} = \begin{cases} - 165,5^\circ\text{C} \pm 2 \\ 107,66 \text{ k} \pm 0,20 \end{cases}
 \end{array} \right.$$

Transformation intermédiaire

N°	mole ClF 1.10^{-3}	Calories dégagées	Température °C	ΔH_{Tf} cal./mole	ΔS_{Tf} U.E.
1	0,2038	0,0348	- 164,7	183	1,69
2	"	0,0343	- 162,3	181	1,67
3	"	0,0369	- 164,7	195	1,80
4	0,1892	0,0312	- 164,7	165	1,52
5	"	0,0242	- 164,7	128	1,18
6	"	0,0306	- 165	162	1,49
7	0,1892	0,0330	- 165	178	1,64
8	"	0,0250	-	132	1,22

Tableau 2.4

Valeur moyenne obtenue pour l'ensemble des résultats :

$$\left[\begin{array}{l}
 \Delta H_{\text{Transf.}} = \begin{cases} 166 \text{ cal./mole} \\ 694 \text{ J/mole} \end{cases} \\
 \Delta S_{\text{Transf.}} = 1,53 \text{ U.E.} \\
 T^{\circ} \text{ de transformation} = \begin{cases} -164,8^{\circ}\text{C} \pm 0,2 \\ 108,36 \text{ k} \pm 0,20 \end{cases}
 \end{array} \right. \quad \sigma_x = \begin{cases} 25 \\ 104 \end{cases} \begin{array}{l} \text{écart} \\ \text{type} \end{array}$$

a.3 - Chaleur de fusion

N°	mole ClF 1.10^{-3}	Calories dégagées	fusion °C	ΔH fusion Cal./mole	ΔS fusion U.E.
1	0,2038	0,1133	- 163,5	599	5,41
2	"	0,1118	- 162,8	591	5,34
3	"	0,1083	- 162,9	572	5,17
4	0,1892	0,1204	- 162,8	636	5,75
5	"	0,1245	- 162,1	658	5,95
6	"	0,1305	- 162,1	690	6,23
7	0,1892	0,1403	- 161,8	741	6,70
8	"	0,1051	-	555	5,01

Tableau 2.5

Valeur moyenne de l'ensemble des résultats :

$$\left[\begin{array}{l} \Delta H_{\text{fusion}} = \begin{cases} 618 \text{ cal/mole} \\ 2587 \text{ J/mole} \end{cases} \quad \sigma_x = \begin{cases} 48 \\ 200 \end{cases} \quad \text{écart type} \\ \Delta S_{\text{fusion}} = 5,58 \text{ U.E.} \\ T^\circ \text{ de fusion} = \begin{cases} -162,5^\circ\text{C} \pm 0,3 \\ 110,66 \text{ K} \pm 0,30 \end{cases} \end{array} \right.$$

Ce composé est décrit [1.1] comme un gaz incolore se condensant sous forme d'un liquide jaune pâle à $-100,8^\circ\text{C}$ et cristallisant vers -154°C . Il n'existe pas de détails sur les conditions opératoires de ces mesures.

a.4 - Discussion sur les propriétés de ClF en phases condensées

Les deux transitions de ClF se produisent donc d'une manière très différente :

- 1 - La transition intermédiaire est étalée (phénomène présentant une cinétique relativement lente).
- 2 - La transition basse température est typique d'une transformation rapide genre variation allotropique.

Pour ces deux transitions, les entropies correspondantes ($\Delta S_1 = 0,84$ U.E., $\Delta S_2 = 1,53$ U.E.) représentent des modifications probables des mouvements rotationnels des molécules sur leur site dans les solides. Aucune autre indication n'ayant pu être recueillie à ce jour, il convient de rester prudent sur l'interprétation de ces phénomènes dont une étude par R.M.N. notamment se heurte à des difficultés matérielles considérables (faible différence de température entre les différentes phases, tension de vapeur de ClF très grande, température expérimentale relativement basse ...).

L'entropie de fusion observée au cours de ces études confirme l'absence de phase plastique dans l'un des solides ($\Delta S_f = 5,58$ U.E.).

b - Le trifluorure de chlore ClF_3

Pour ce composé, le plus étudié des chlorofluorés, nous connaissons plusieurs valeurs de la température de fusion et de nombreux travaux s'y rapportent dont l'un sur les chaleurs de fusion et de transition (par une méthode non calorimétrique) [2.1].

- | | |
|-----------|----------------|
| - 76,32°C | [2.1] |
| - 76,34°C | [2.10] |
| - 82,6°C | [2.11 et 2.12] |
| - 83°C | [1.50 et 2.13] |

b.1 - Résultats expérimentaux

Le thermogramme de ClF_3 présente également plusieurs accidents (figure 2.6).

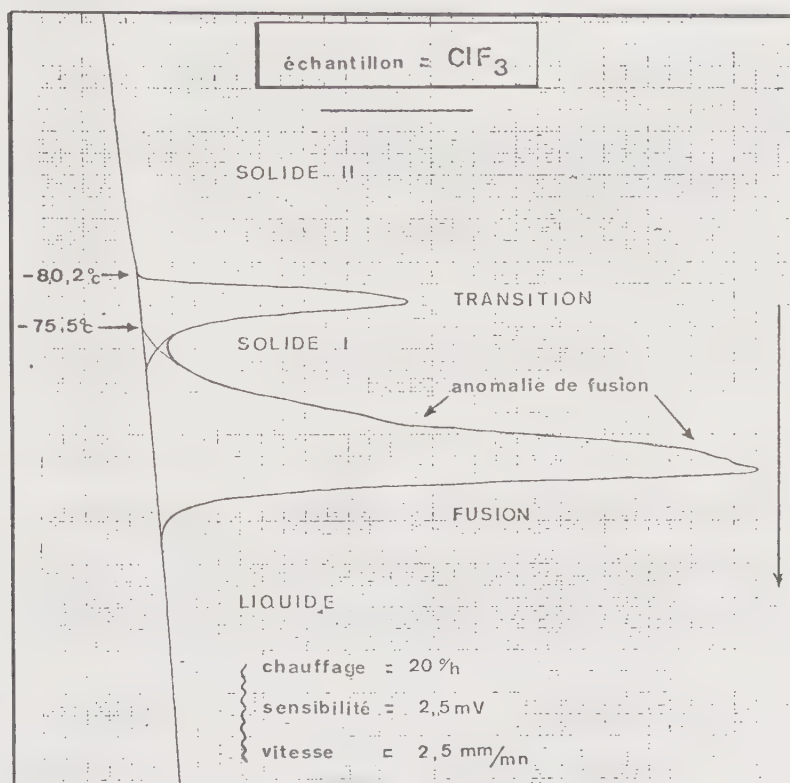


Figure 2.6

On distingue dans le sens d'un réchauffement de l'ensemble (figure 2.6) ;

- un "pic" de transition à $-80,2^\circ\text{C}$
- un "pic" de fusion de $-75,5^\circ\text{C}$

La courbe de fusion présente une anomalie qui peut être mise davantage en relief par un choix plus judicieux des vitesses de chauffage du calorimètre de $0,2$ à $4^\circ/\text{heure}$ (figures 2.6 et 2.7) bien qu'il n'ait pas été possible de séparer totalement les deux phénomènes. Cette anomalie appartient donc à la fusion et en fonction des expériences acquises trois explications peuvent être avancées :

- a - présence d'une transformation (transition intermédiaire) juste avant la fusion,
- b - effet isotopique des chlores 35 et 37,
- c - phénomène particulier se produisant dans la phase liquide.

Pour a : la différence de température entre les deux phénomènes serait inférieure à $0,1^{\circ}\text{C}$.

Pour b : les deux molécules $^{35}\text{ClF}_3$ et $^{37}\text{ClF}_3$ auraient des températures de fusion légèrement différentes.

Pour c : ROUSSON 2.14 et 2.15 propose un phénomène de dimérisation dès l'apparition du liquide.

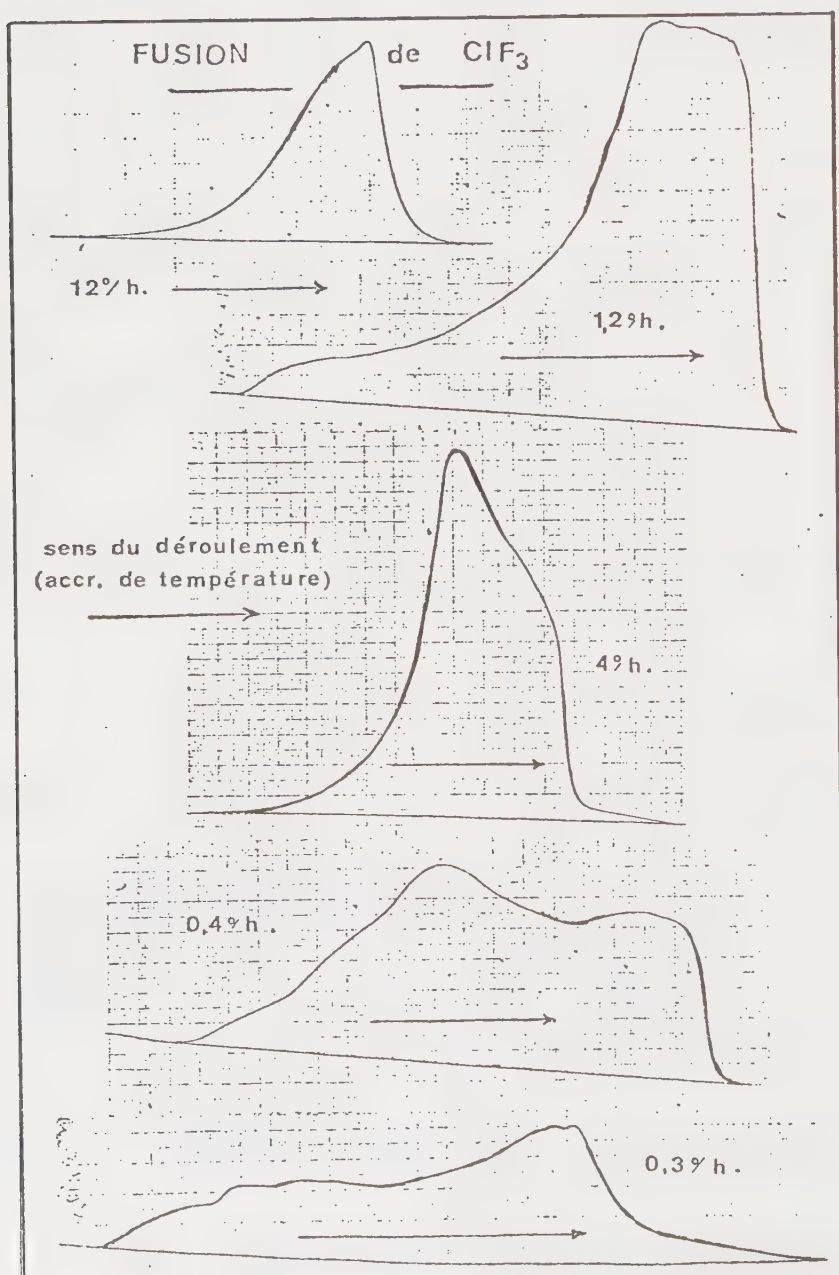


Figure 2.7

Le "pic" de la transition se trouve très près de celui de la fusion et par une programmation lente de la température (0,2 à 4°C/heure) il a été possible de les séparer complètement. Notons à ce propos que la courbe de transition est toujours unique (figure 2.8) même à ces vitesses extrêmes. Si l'effet isotopique des chlores 35 et 37 apparaît dans les phénomènes de fusion, il n'a jamais été révélé dans les thermogrammes de transition ni pour ClF ni pour ClF_3

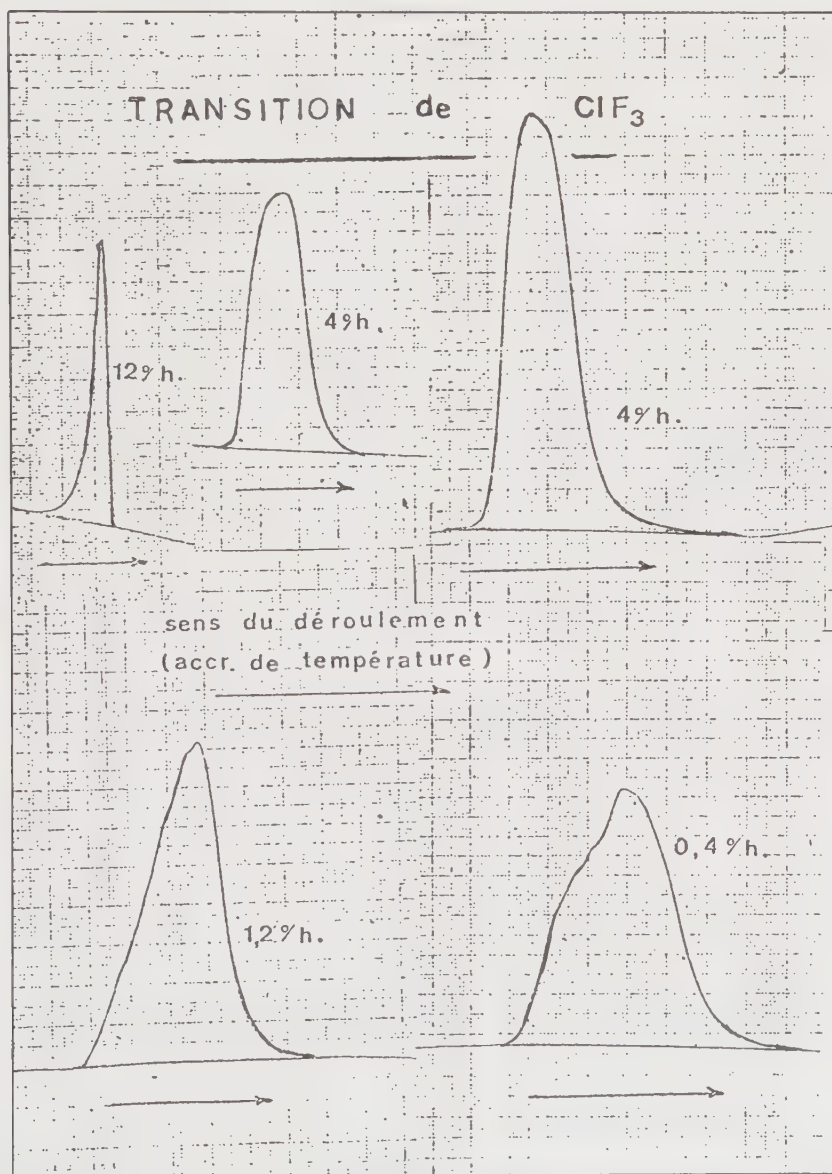


Figure 2.8

b.2 - Chaleurs de transition

Résultats calorimétriques expérimentaux

N°	Mole ClF_3 1.10^{-3}	Calories dégagées	Température °C	ΔH_{Tr} Cal./mole	ΔS_{Tr} U.E.
1	2,712	0,970	- 79,8	350	1,86
2	2,712	0,959	- 80,0	356	1,84
3	2,712	0,971	- 80,5	360	1,87
4	2,712	0,958	- 80,5	355	1,84
5	2,712	0,970	-	360	1,86
6	2,712	0,958	-	355,5	1,84
7	2,712	0,946	-	351	1,82
8	2,712	0,945	-	351	1,82
9	2,712	0,977	- 80,2	362,5	1,88
10	2,712	0,988	-	366,5	1,90
11	2,712	0,967	-	358,5	1,86

Tableau 2.6

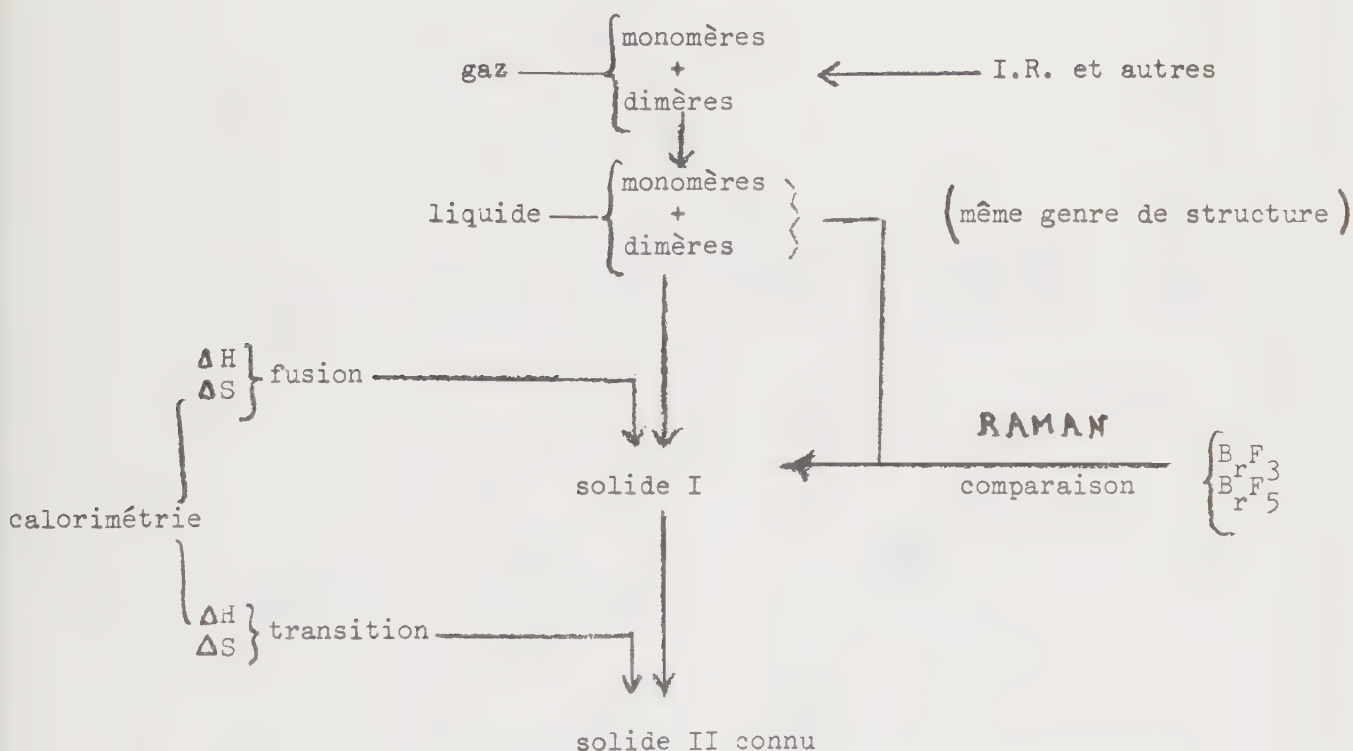
Valeur moyenne obtenue pour l'ensemble des résultats

$$\left[\begin{array}{l}
 \Delta H_{\text{Trans.}} = \begin{cases} 357,8 \text{ cal./mole} \\ 1\,494 \text{ J/mole} \end{cases} \quad \sigma_x = \begin{cases} 4,7 \\ 19,7 \end{cases} \quad \text{écart type} \\
 \Delta S_{\text{Trans.}} = 1,85 \text{ U.E.} \\
 T^\circ \text{ de transition} = \begin{cases} - 80,2^\circ\text{C} \pm 0,5 \\ 192,96 \text{ k} \pm 0,50 \end{cases}
 \end{array} \right.$$

b.4 - Discussion sur les propriétés des phases condensées de ClF_3

Cette molécule, la seule de cette série assez complètement étudiée par ailleurs, servait de comparaison avec nos résultats. Notons toutefois que les chaleurs de fusion et de transition n'avaient jamais été mesurées directement en calorimétrie [2.1].

L'étude des phases condensées de ClF_3 a nécessité la mise en oeuvre de plusieurs techniques d'observation dont le spectroscopie RAMAN et la spectrographie I.R. selon le schéma suivant :



L'enthalpie de fusion mesurée ($\Delta H_f = 1\,788$ cal./mole) et surtout l'entropie correspondante ($\Delta S_f = 9,04$) traduisent la formation d'un solide I sans tendance à la plasticité ; résultats confirmés par spectroscopie Raman [2.14 et 2.15], de plus au cours de ces études, il a été possible de démontrer l'existence de molécules associées dans le solide I (intermédiaire) de la même manière que dans le liquide (figure 2.9).

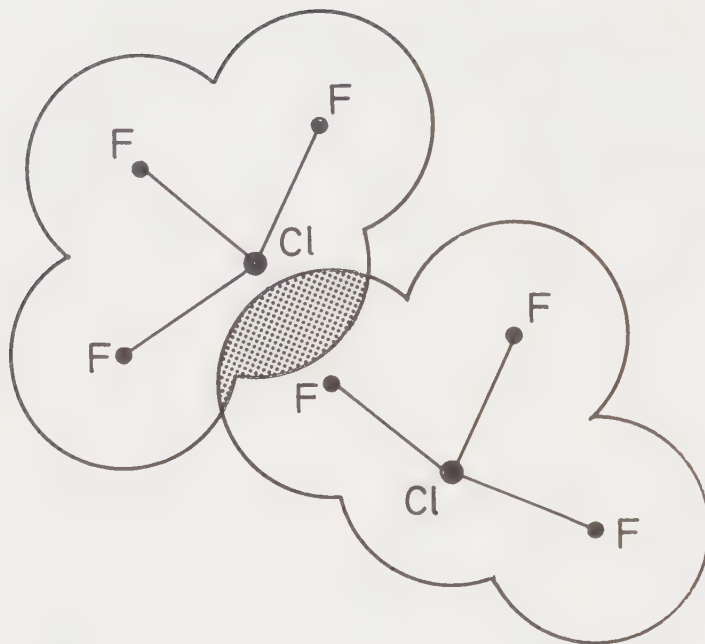


Figure 2.9

Le liquide a une structure semblable au gaz avec aussi la présence de molécules associées [2.16] de la forme (figure 2.10).

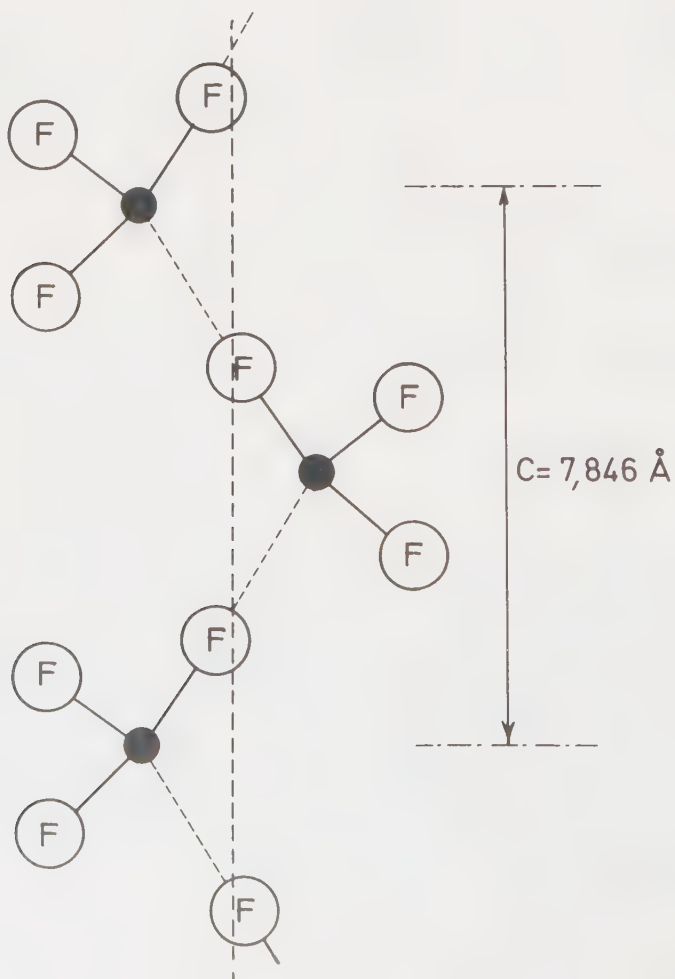


Figure 2.10

b.3 - Chaleurs de fusion

Résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie.

n°	mole ClF_3 $1 \cdot 10^{-3}$	Calories dégagées	Température °C	ΔH fusion cal./mole	ΔS fusion U.E.
1	2,712	4,918	- 75,2	1 822	9,22
2	2,702	4,713	- 75,5	1 746	8,83
3	2,695	4,646	- 75,7	1 721	8,70
4	2,690	4,894	-	1 813	9,17
5	2,700	4,794	-	1 776	8,98
6	2,695	4,984	-	1 813	9,17
7	2,685	4,916	-	1 821	9,21

Tableau 2.7

Valeurs moyennes de l'ensemble des résultats

$$\left[\begin{array}{l}
 \Delta H_{\text{fusion}} = \begin{cases} 1\,788 \text{ cal./mole} \\ 7\,480 \text{ J/mole} \end{cases} \quad \sigma_x = \begin{cases} 36 \\ 151 \end{cases} \quad \text{écart type} \\
 \Delta S_{\text{fusion}} = 9,04 \text{ U.E.} \\
 \text{Température de fusion} = \begin{cases} -75,5^\circ\text{C} \pm 0,3 \\ 197,66 \text{ K} \pm 0,30 \end{cases}
 \end{array} \right.$$

ROUSSON [2.14] ne conclut pas à la présence formelle de dimères mais nuance son interprétation en admettant qu'il est plus probable que momentanément deux molécules soient associées, que pour trois molécules la probabilité est très faible est nulle pour quatre molécules. Il introduit de ce fait un "temps d'association", temps relativement long pendant lequel l'association existe. Le spectre Raman du solide I ne fait que traduire cet état moyen d'association.

La structure du solide I, précisée au cours d'une étude parallèle également par ROUSSON, comparable à celle de BrF_3 et BrF_5 , est du groupe de symétrie C_{2v}^{12} .

Pour le solide II, la structure (connue) est du groupe de symétrie D_{2h}^{16} à 4 molécules par maille.

c - Le pentafluorure de chlore ClF_5

Une transformation dans ClF_5 a été mise en évidence [2.17] par analyse thermique différentielle vers -109°C .

Les valeurs de la température de fusion relevées dans la bibliographie sont : -93°C [1.20] - 95°C [2.17] et -103°C [1.17].

c.1 - Résultats calorimétriques

Le thermogramme enregistré présente plusieurs accidents (figure 2.11).

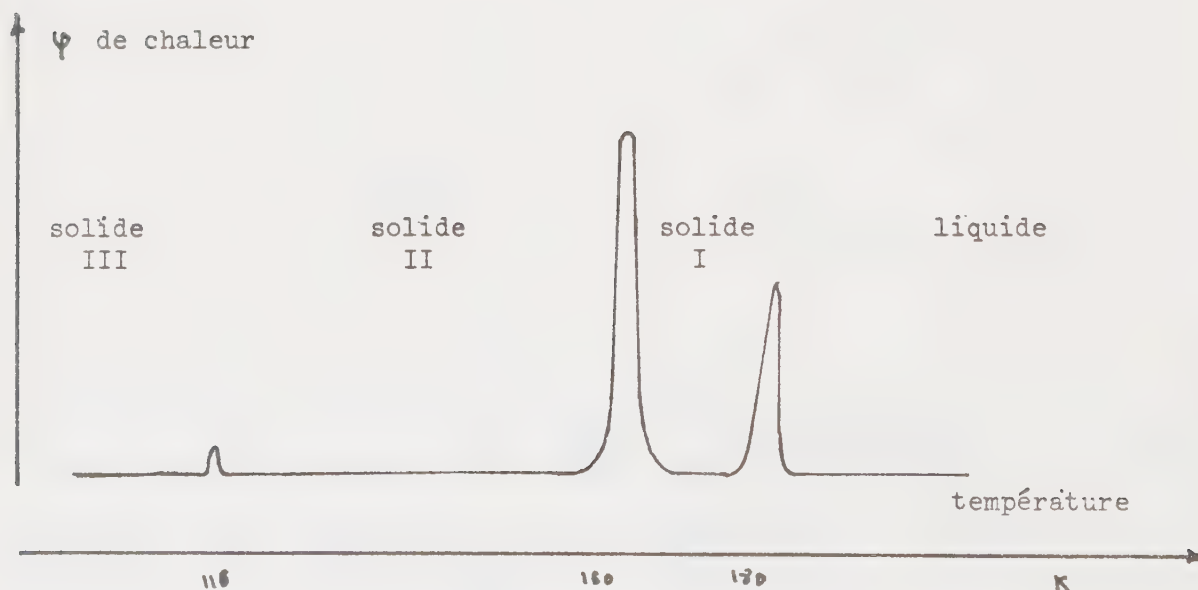


Figure 2.11

On distingue dans le sens d'un réchauffement de l'ensemble :

- un pic à $-156,5^{\circ}\text{C}$, indice d'une petite transformation dans le solide,
- un second pic à $-112,5^{\circ}\text{C}$ pour une transformation solide/solide,
- un "pic" de fusion à $-92,2^{\circ}\text{C}$.

Du fait des conditions physiques exceptionnelles (températures très différentes), il a été possible pour ClF_5 de compléter les observations calorimétriques par des études en RMN et spectroscopie Raman.

c.2 - Chaleurs de transition

Transformation n° 1 (basse température).

Thermogramme enregistré. (figure 2.12)

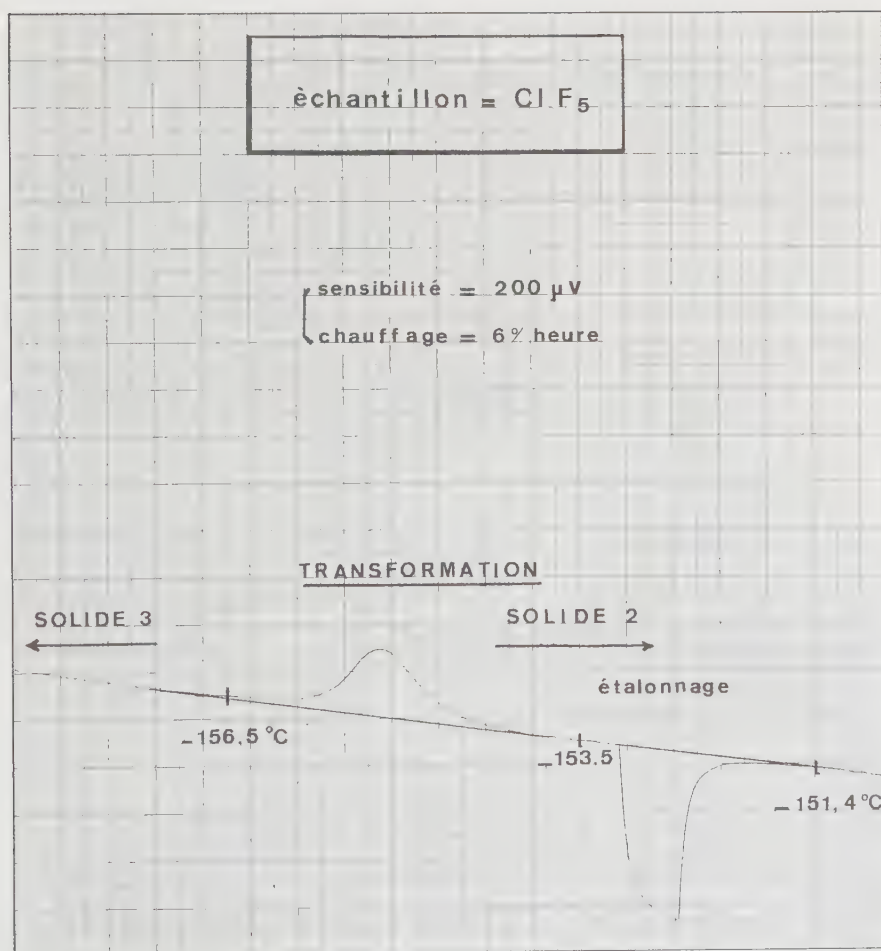


Figure 2.12

Résultats numériques tableau 2.8 :

N°	mole ClF ₅ 1.10 ⁻³	Calories dégagées	Température °C	ΔH _{Tr} cal./mole	ΔS _{Tr} U.E.
1	2,0257	0,0433	-156,8	21,4	0,18
2	"	0,0433	-167	21,4	0,18
3	"	0,0434	-	21,4	0,18
4	2,0257	0,0435	-156,4	21,5	0,18 ₅
5	"	0,0427	-	21,1	0,18
6	"	0,0433	-	21,4	0,18
7	2,0257	0,0443	-	21,9	0,19
8	"	0,0438	-156,5	21,6	0,18 ₅
9	"	-	-155	-	-
10	2,0257	-	-156	-	-

Tableau 2.8

Transformation I

$$\left[\begin{array}{l} \Delta H_{\text{Transition}} = \begin{cases} 21,5 \text{ cal./mole} \\ 90,0 \text{ J/mole} \end{cases} \\ \Delta S_{\text{Transition}} = 0,18 \text{ U.E.} \\ T^{\circ} \text{ de transition} = \begin{cases} -156,5^{\circ}\text{C} \pm 2 \\ 116,66 \text{ k} \pm 2,00 \end{cases} \end{array} \right. \quad \sigma_x = \begin{cases} 0,2 \\ 0,8 \end{cases} \quad \text{écart type}$$

Transformation n° 2 à température intermédiaire (figures 2.12 et 2.13).

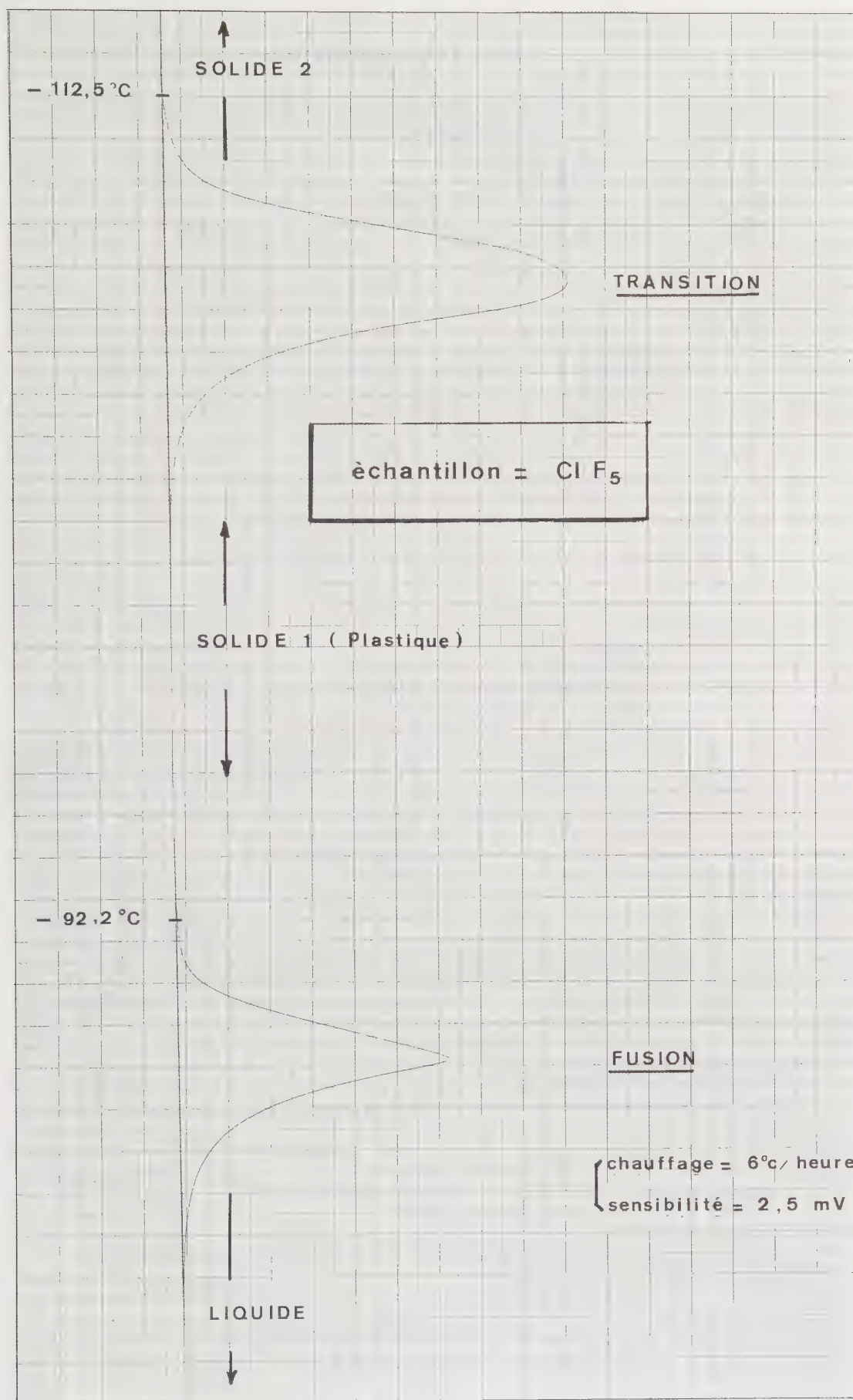


Figure 2.13

Résultats numériques

N°	mole ClF_5 1.10^{-3}	Calories dégagées	Température °C	ΔH_{Tr} cal./mole	ΔS_{Tr} U.E.
1	2,0257	1,698	-	838	5,22
2	2,0257	1,705 ₅	- 112,2	842	5,24
3	2,0257	1,689	-	834	5,19
4	2,0257	1,714	- 113,0	846	5,27
5	2,0257	1,675	- 112,0	827	5,15
6	2,0257	1,659	-	819	5,10
7	2,0257	1,671	-	825	5,14
8	2,0257	1,692	-	835	5,20
9	2,0257	1,722	- 112,2	850	5,29
10	2,0257	1,720	- 114,5	849	5,29
11	2,0257	1,687	- 114,5	833	5,19
12	2,0257	-	- 109,0	-	-
13	2,0257	-	- 112,5	-	-

Transformation II

Valeurs moyennes de l'ensemble des résultats.

$$\left[\begin{array}{l}
 \Delta H_{\text{Transition}} = \begin{cases} 836 \text{ cal./mole} \\ 3\,500 \text{ J/mole} \end{cases} \quad \sigma_x = \begin{cases} 10 \\ 41 \end{cases} \text{ écart type} \\
 \Delta S_{\text{Transition}} = 5,20 \text{ U.E.} \\
 T^\circ \text{ de transition} = \begin{cases} -112,5^\circ\text{C} \pm 0,5 \\ 160,66 \text{ k} \pm 0,50 \end{cases}
 \end{array} \right.$$

c.3 - Chaleurs de fusion

Résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie.

N°	mole 1.10^{-3}	Calories dégagées	Température °C	ΔH fusion cal./mole	ΔS fusion U.E.
1	2,026	0,789	- 92,0	389	2,15
2	"	0,780	-	385	2,13
3	"	0,768	- 92,2	379	2,10
4	2,026	0,783	-	386	2,13
5	"	0,776	- 92,5	383	2,12
6	"	0,773	- 92,2	382	2,11
7	2,026	0,770 ₅	-	380	2,10
8	"	0,780	- 92,0	385	2,13
9	"	0,776	-	383	2,12

Tableau 2.10

Valeurs moyennes de l'ensemble des résultats :

$$\left[\begin{array}{l}
 \Delta H_{\text{fusion}} = \begin{cases} 383 \text{ cal./mole} \\ 1600 \text{ J/mole} \end{cases} \quad \sigma_x = \begin{cases} 3,3 \\ 13,8 \end{cases} \quad \text{écart type} \\
 \Delta S_{\text{fusion}} = 2,12 \text{ U.E.} \\
 T^\circ \text{ de fusion } \begin{cases} -92,2^\circ\text{C} \pm 0,2 \\ 180,90 \text{ K} \pm 0,20 \end{cases}
 \end{array} \right.$$

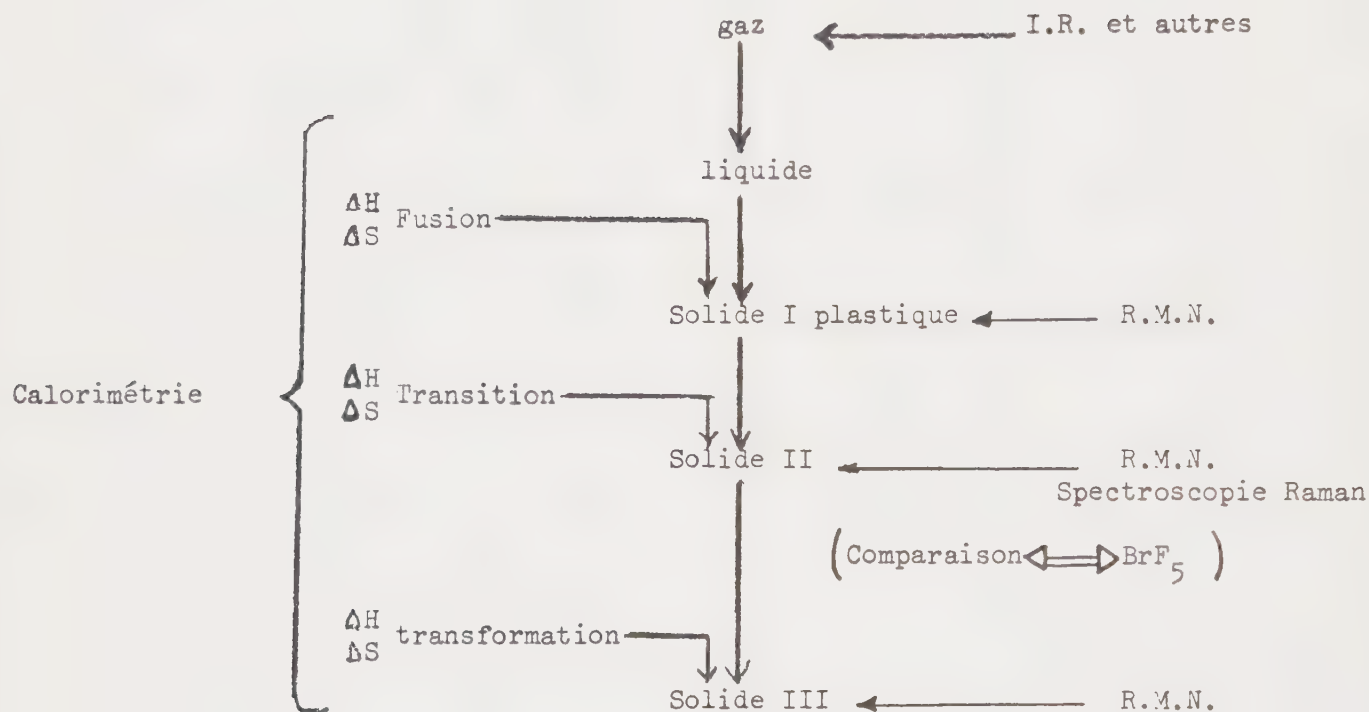
c.4 - Discussion sur les propriétés de ClF₅ en phase condensée

Les différentes transformations (figure 2.11) ont été mises en évidence par :

- l'accident 1 Calorimétrie et R.M.N. [2.20]
- l'accident 2 R.M.N. [2.20] Spectro Raman [2.14]
et calorimétrie

l'accident 3 Calorimétrie et R.M.N. [2.20]

Selon le schéma d'étude suivant :



La structure de ClF_5 gaz a été étudiée par I.R. et celle du liquide par diffusion RAMAN [1.47]. Au cours de ces travaux, l'identité de symétrie de cette molécule avec des composés analogues (BrF_5 , IF_5 et XeOF_4) est démontrée.

Le liquide n'est pas associé.

Le solide I observé par calorimétrie et R.M.N. présente la particularité d'être un solide plastique. En effet, ce composé possède une chaleur de fusion exceptionnellement faible ($\Delta H_f = 383$ cal./mole, $\Delta S_f = 2,12$ U.E.) ce qui se traduit par la formation d'un solide particulier dans lequel les molécules ont la configuration d'un solide (sites définis, maille) mais gardent pratiquement leur terme de rotation (diminution de moitié par rapport au liquide). C'est le seul composé possédant cette propriété étudié dans ce travail. Cette particularité le rapproche d'autres composés tels WF_6 , SF_6 , IF_5 ... (figure 2.14).

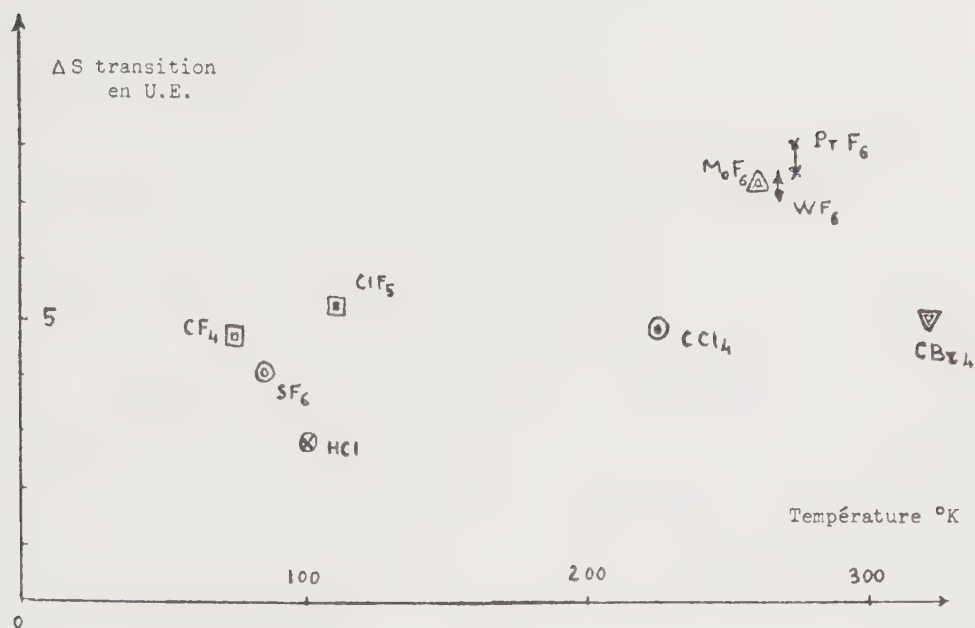


Figure 2.14

Le passage du solide I (solide plastique) au solide II, se traduit par une chaleur de transformation plus grande que la chaleur de fusion (2,5 fois plus grande) (figure 2.13). Le solide II n'a pas de structure connue mais les résultats partiels de spectroscopie Raman [2.14] semblent démontrer une structure analogue à BrF_5 .

Enfin, l'observation d'une transformation à basse température par R.M.N. [2.20] et calorimétrie serait attribuable à un solide III, cette transformation serait associée à une réduction de la vitesse de rotation des molécules ($\Delta S_{\text{Tf}} = 0,18 \text{ U.E.}$).

2.2.2 - Composés oxychlorofluorés

Pour cette série de composés aucune transition solide/solide n'a été observée entre -192°C et la température de fusion ; il n'existe par conséquent qu'un pic correspondant au passage solide/liquide sur le thermogramme enregistré.

a - Le fluorure de chloryle O_2ClF

A l'état pur (absence de Cl_2O) ce composé est décrit comme un solide blanc fondant à $-115^{\circ}C$ [2.18].

a.1 - Résultats expérimentaux

Enthalpie, entropie et température de fusion.

N°	mole 1.10^{-3}	calories dégagées	Température fusion $^{\circ}C$	ΔH fusion cal./mole	ΔS fusion U.E.
1	2,576	3,702	-	1 437	9,57
2	2,576	3,657	-	1 419	9,45
3	2,576	3,749	- 123,1	1 455	9,69
4	2,576	3,747	-	1 454	9,68
5	2,576	3,679	- 122,0	1 428	9,50
6	2,576	3,759	-	1 459	9,71
7	2,576	3,690	-	1 432	9,53
8	2,576	3,768	- 123,5	1 438	9,57
9	2,576	3,757	-	1 458	9,70
10	2,576	3,706	-	1 438	9,57
11	2,576	3,788	- 123,1	1 470	9,79
12	2,576	3,624	-	1 407	9,37

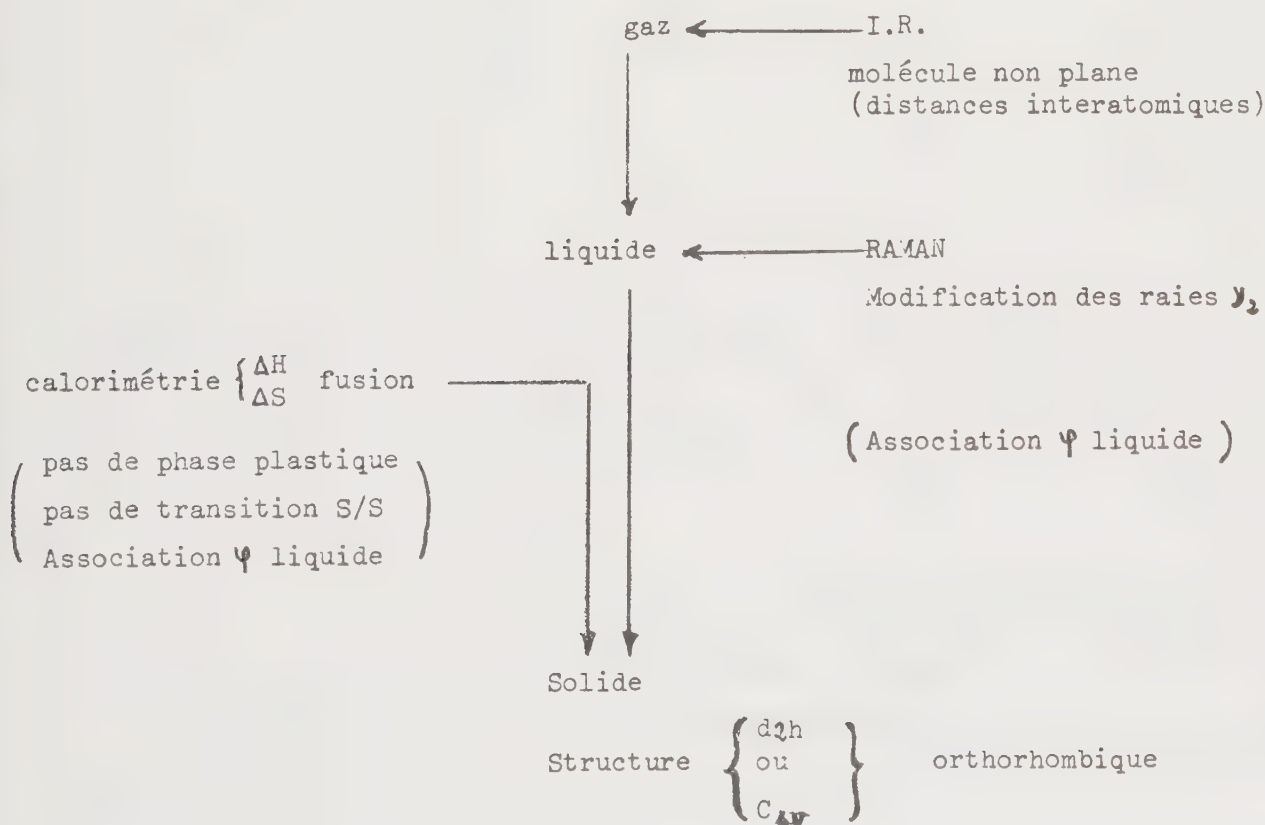
Tableau 2.11

Valeur moyenne de l'ensemble des résultats :

$$\left[\begin{array}{l} \Delta H_{\text{fusion}} = \begin{cases} 1\,440 \text{ cal./mole} \\ 6\,030 \text{ J/mole} \end{cases} \quad \sigma_x = \begin{cases} 18 \\ 75 \end{cases} \text{ écart type} \\ \Delta S_{\text{fusion}} = 9,60 \text{ U.E.} \\ T^\circ \text{ de fusion} = \begin{cases} -123,0^\circ\text{C} \pm 0,4 \\ 150,16 \text{ K} \pm 0,40 \end{cases} \end{array} \right.$$

a.2 - Discussion

L'étude des phases condensées de O_2ClF a nécessité la mise en œuvre de plusieurs techniques d'observation selon le schéma suivant :



Les structures du solide et du liquide ont été étudiées par spectroscopie Raman [2.21]. Le solide a une structure orthorhombique du groupe de symétrie possible d_{2h} ou C_{2v} .

Pour le liquide, l'observation de l'élargissement de certaines raies [2.21] est compatible avec un phénomène d'association au sein du liquide par couplage entre Cl et F de molécules différentes, (figure 2.15) hypothèse corroborée par la forme des thermogrammes de fusion.

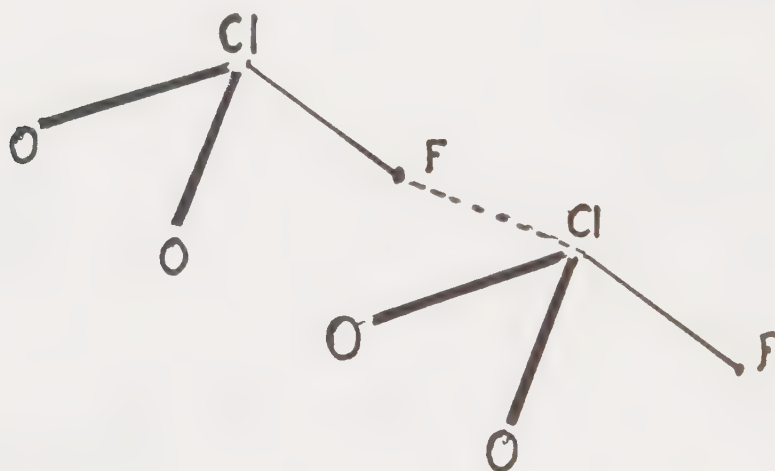


Figure 2.15

Toutefois, il est peu probable qu'il y ait trois molécules associées et tout à fait impossible qu'il y en ait plus de trois.

L'entropie de fusion observée pour ce composé ($\Delta S = 9,60$) ne laisse pas prévoir la possibilité de formation d'un solide plastique.

b - Le fluorure de perchloreyle O_3ClF

C'est le composé oxychlorofluoré le plus étudié, son pouvoir oxydant et sa grande stabilité en font un intermédiaire chimique intéressant.

Sa température de fusion a été observée à $-146,8$ [2.19].

b.1 - Résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie

Enthalpie, entropie et température de fusion.

N°	mole 1.10^{-1}	Calories dégagées	Température fusion °C	ΔH fusion cal./mole	ΔS fusion U.E.
1	3,259	2,875	-	882	6,96
2	3,259	2,817	-	864	6,82
3	3,259	2,962	- 146,5	909	7,17
4	3,259	2,863	-	878	6,93
5	3,259	3,090	-	948	7,48
6	3,259	2,964	-	909,5	7,18
7	3,259	2,999	-	920	7,26
8	3,259	2,816	-	864	6,82
9	3,259	2,939	- 146,5	901,5	7,11
10	3,259	2,958	-	907,5	7,17
11	3,259	2,985	- 146,5	916	7,23
12	3,259	3,001	-	921	7,27

Tableau 2.12

Valeur moyenne de l'ensemble des résultats :

$$\left[\begin{array}{l}
 \Delta H_{\text{fusion}} = \begin{cases} 901 \text{ cal./mole} \\ 3\,770 \text{ J/mole} \end{cases} \quad \sigma_x = \begin{cases} 25 \\ 102 \end{cases} \quad \text{écart type} \\
 \Delta S_{\text{fusion}} = 7,12 \text{ U.E.} \\
 T^\circ \text{ de fusion} = \begin{cases} -146,5 \pm 0,2 \\ 126,66 \text{ K} \pm 0,20 \end{cases}
 \end{array} \right.$$

b.2 - Discussion

L'examen de l'enthalpie de fusion ($\Delta H = 901 \text{ cal./mole}$) et surtout de l'entropie de fusion ($\Delta S = 7,12 \text{ U.E.}$) ne laisse pas prévoir de formation d'un solide plastique à basse température.

Ni le liquide, ni le gaz ne présentent de phénomène d'association.

c - Le trifluorure de chlorosyle OClF_3

Ce composé tout récemment découvert a déjà fait l'objet d'une étude relativement complète, il se présente sous forme d'un solide blanc fondant à -42°C [1.41].

c.1 - Résultats calorimétriques expérimentaux

Enthalpie, entropie et température de fusion :

N°	mole 1.10^{-3}	Calories dégagées	Température fusion $^\circ\text{C}$	ΔH fusion cal./mole	ΔS fusion U.E.
1	2,692	5,275	- 45,8	1 960	8,56
2	"	5,445	-	2 020	8,82
3	"	5,400	- 45,0	2 006	8,76
4	2,692	5,180	- 44,5	1 924	8,40
5	"	5,460	- 44,7	2 030	8,87
6	"	5,130	- 44,0	1 905	8,32
7	2,692	5,335	-	1 982	8,65
8	"	5,305	- 43,5	1 971	8,61

Tableau 2.16

Valeur moyenne de l'ensemble des résultats :

$$\left[\begin{array}{l} \Delta H_{\text{fusion}} = \begin{cases} 1975 \text{ cal./mole} \\ 8260 \text{ J/mole} \end{cases} \\ \Delta S_{\text{fusion}} = 8,63 \text{ U.E.} \\ T^{\circ} \text{ de fusion} = \begin{cases} -44,2^{\circ}\text{C} \pm 0,5 \\ 228,96 \text{ K} \pm 0,50 \end{cases} \end{array} \right. \quad \sigma_x = \begin{cases} 45 \\ 190 \end{cases} \text{ écart type}$$

c.2 - Discussion

D'après TANTOT [2.21] le liquide aurait une tendance certaine à l'association, ce qui semble confirmé par l'examen des thermogrammes de fusion.

Par contre, la forte variation d'entropie à la fusion ($\Delta S = 8,63 \text{ U.E.}$) indique la non possibilité d'une phase plastique solide à basse température.

Aucune indication sur une association possible en phase vapeur n'a été signalée.

2.3 - Conclusions

L'analyse thermique des composés chloro et oxychlorofluorés a permis de mettre en évidence un certain nombre de faits :

- les composés fluorés présentent tous une ou plusieurs transitions,
- les composés oxychlorofluorés n'ont pas de transition,
- le pentafluorure de chlore présente une phase solide plastique,
- dans certains composés liquides, il existe des associations entre molécules (du type "dimérisation") que cette association persiste dans ClF_3 solide (phase intermédiaire) ainsi que dans le gaz (pour ClF_3 uniquement).

Enfin, il a été possible de préciser certaines structures de composés jusqu'alors inconnues, en utilisant des techniques associées (spectrographie IR, spectroscopie Raman à laser, R.M.N.) en collaboration avec d'autres laboratoires spécialisés.

3 - ENTHALPIES DE COMBUSTION ET DE FORMATION

Tableau résumé des enthalpies standards de combustion et de formation mesurées au cours de cette année.

	-ΔH° comb./mole		-ΔH° form./mole	
	kcal.	k.joules	kcal.	k.joules
ClF	72,4	303	14,3	59,8
ClF ₃	178,2	745,6	38,2 ₅	160,0
ClF ₅	286,9	1 200	59,2	247,7
ClO ₂ F	194,5	813,8	7,8	32,6
ClO ₃ F	254,7	1 066	5,5 ₅	23,2
ClOF ₃	238,8	999	35,4 ₅	148,3

Tableau 3.1

Pour tous ces calculs, nous avons utilisé les constantes thermodynamiques répertoriées dans le chapitre 4.

3.1 - Méthode expérimentale

Les chaleurs de combustion ont été mesurées à l'aide de bombes calorimétriques spécialement construites pour ces études en matériaux résistants bien aux composés fluorés [3.1].

Plusieurs modèles de bombes ont été réalisés au cours du temps et différentes méthodes de mesure ont été utilisées (voir détails chapitre 4).

a - Principe de la méthode

L'ensemble calorimétrique est constitué de deux récipients

étanches réunis par une vanne (figure 3.1) permettant de les mettre en communication.

Différents accessoires de mesure sont placés à proximité tels :

- un système de mesure de température généralement constitué par une sonde de platine 100 Ω de précision.
- une résistance électrique de calibration.
- éventuellement un liquide thermostatique avec un agitateur.

L'ensemble bombe + accessoires est placé dans un récipient délimitant l'endroit dans lequel se produit les réactions ou enceinte calorimétrique.

Schéma de principe :

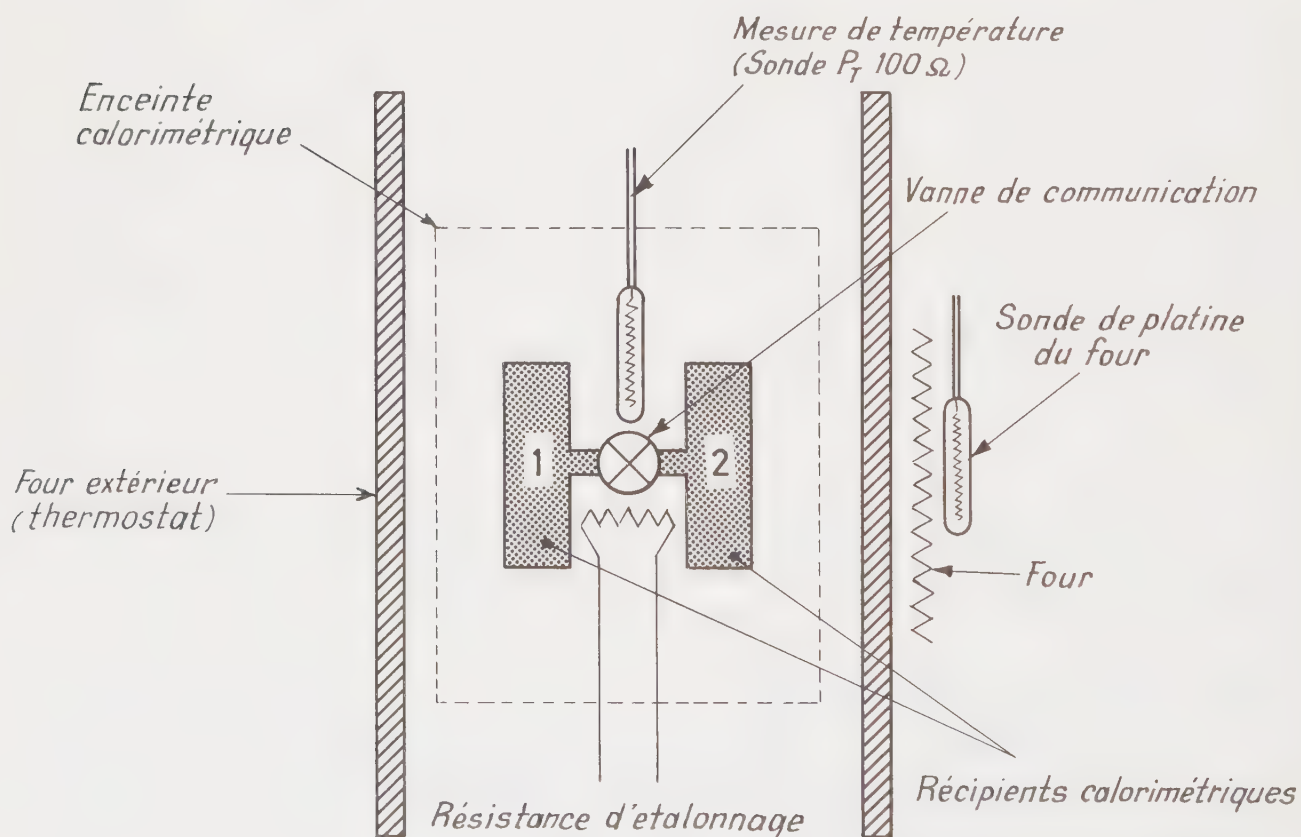


Figure 3.1

L'un des volumes peut être rempli avec le composé carburant (1), par exemple, l'autre volume (2) recevant le composé comburant.

Lors de la mise en contact (ouverture de la vanne) la réaction se produit en dégageant généralement de la chaleur ; l'ensemble calorimétrique subit une variation brusque de température, variation que l'on mesure à l'aide de la sonde de platine.

On distingue trois périodes différentes lors de l'enregistrement de la température (thermogramme) figure 3.2).

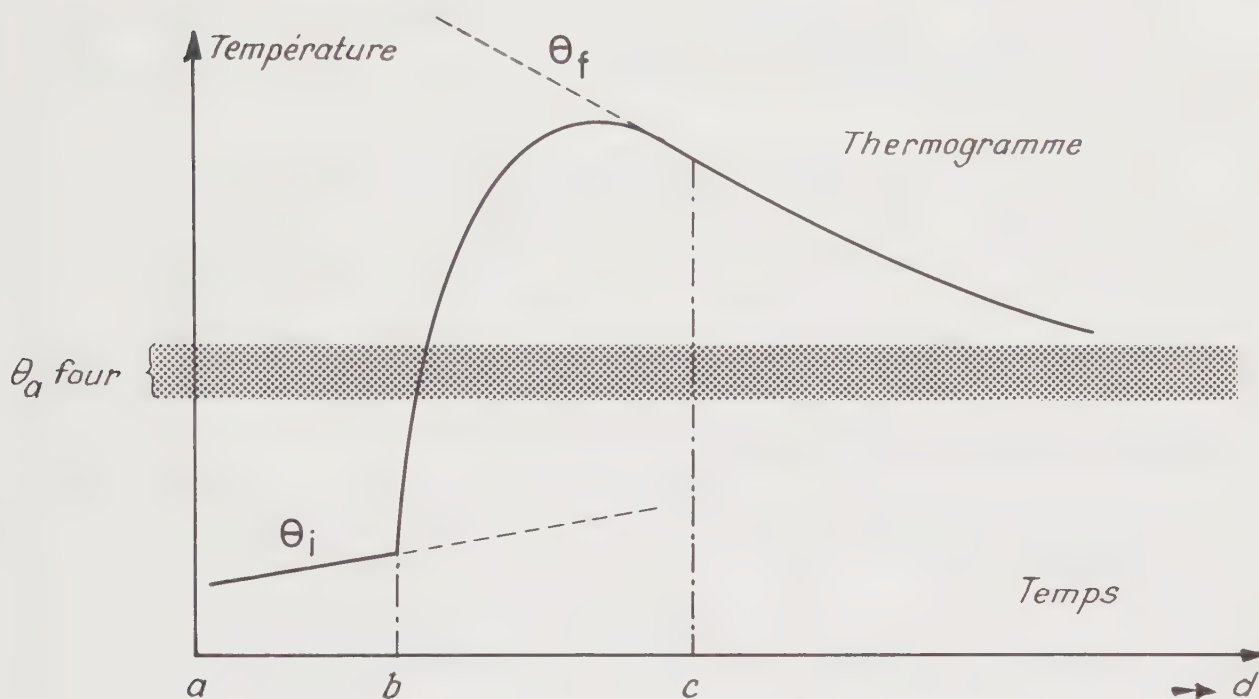


Figure 3.2

Période a-b : période d'observation, la température de l'enceinte calorimétrique (θ_i) se rapproche plus ou moins vite de la température du four d'ambiance (θ_a)

Pendant cette période en général on remplit les récipients avec les différents gaz.

Période b-c : La réaction (mélange) se produit, le thermogramme présente une brusque variation et la température de l'enceinte calorimétrique dépasse (en général) la température d'ambiance ($\theta_f > \theta_a$).

La loi d'accroissement de température au cours de cette période dépend évidemment de la nature et de la qualité des réactifs, mais aussi des caractéristiques thermiques de l'ensemble calorimétrique (capacités calorifiques, fuites thermiques,

etc...). Pour la mesure de l'élévation de température due à la réaction, cette période n'est pas utilisable.

Période c-d : Une fois la réaction terminée, la bombe calorimétrique ne constitue plus qu'une source de chaleur se refroidissant dans un milieu à forte résistance thermique. Un certain temps après la réaction, la courbe enregistrée a l'allure d'une fonction exponentielle classique de refroidissement conformément à la loi de NEWTON.

C'est par l'exploitation de cette période que l'on peut déterminer l'accroissement de température de l'ensemble calorimétrique ($\Delta\theta$).

De nombreuses bombes ont été mises au point récemment pour la chimie du fluor ; citons par exemple, la bombe à deux compartiments de HUBBARD et coll. [3.2] et les bombes "haute pression" et deux compartiments de CARRE et coll. [3.3 et 3.4] pour les réactions solide/gaz.

b - Thermodynamique de la bombe

La variation de température de la bombe traduit une variation d'énergie interne du système (ΔU) au cours de la réaction ; pendant longtemps, on a calculé la quantité de chaleur évoluée dans la bombe en faisant la somme des capacités calorifiques de tous les constituants (thermomètre, récipient, liquide thermostatique, agitateur...) suivant l'équation :

$$\Delta U = Q = \sum m.c.\Delta\theta \quad \left[\begin{array}{l} m = \text{masse et } c \text{ la capacité calori-} \\ \text{fique des constituants de la} \\ \text{bombe} \\ \Delta\theta = \text{accroissement de température.} \end{array} \right.$$

La valeur en eau du système M_b était définie par une équivalence en masse d'eau de tous les constituants de l'ensemble calorimétrique.

La comparaison directe avec un étalonnage "in situ" permet de s'affranchir de toutes ces considérations étant bien entendu que la difficulté est reportée sur la similitude des effets (cinétique, forme, ampleur, etc...).

On utilise en général deux sortes d'étalonnage :

- 1 - par effet Joule à l'aide d'une résistance placée dans l'enceinte calorimétrique ;
- 2 - en utilisant une combustion étalon telle celle de l'acide benzoïque fourni par le N.B.S.

Pour les combustions avec le fluor et les produits fluorés, on utilise généralement l'effet Joule.

La mesure des températures de la bombe permet d'accéder aux chaleurs de combustion puis aux enthalpies de combustion en tenant compte bien entendu de toutes les corrections connues et possibles. On distingue plusieurs types de corrections :

b.1 - Les corrections thermodynamiques

- variations de capacités calorifiques entre les réactifs et les produits de la combustion,
- détentes des produits dans les volumes lors de la mise en contact,
- travail (P.V.) des produits de la combustion pour ramener l'ensemble à 25°C et une atmosphère,
- état initial et final dans la bombe (phase condensée)

b.2 - Les corrections parasites

- des phénomènes de dimérisation ou polymérisation des réactifs ou des produits de la combustion,
- des interactions entre les molécules gazeuses en présence surtout pour les produits de la combustion (azéotropie),
- des phénomènes d'adsorption désorption des composés sur les parois du récipient avant et après réaction,
- de la corrosion sur les parois du calorimètre par certains produits de la combustion,
- des problèmes de stabilité thermique des réactifs.

L'ensemble de ces problèmes est traité en détail dans le chapitre 4.

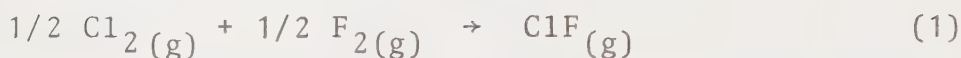
3.2 - Mesures des enthalpies de combustion et de formation

3.2.1 - Composés chlorofluorés

a - Le monofluorure de chlore ClF

Parmi les valeurs déjà publiées de l'enthalpie de formation

selon l'équation générale :



On distingue deux cas :

- a) les valeurs obtenues par des méthodes diverses (spectrales, équilibres...)
- b) les données calorimétriques.

Dans le cas a) de nombreux travaux s'y rapportent, on peut relever les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298} &= -13,4 \text{ kcal./mole} && [3.5] \text{ à } [3.7] \\ " &= -11,6 \pm 0,4 \text{ kcal./mole} && [3.8] \\ " &= -13,9 \pm 0,1 \text{ kcal./mole} && (\text{action de ClF et F}_2 \text{ sur NaF}). \end{aligned}$$

Viennent ensuite les valeurs obtenues à partir des données spectrales [3.9], celles déduites des tensions de dissociation (équation (1)) [3.10], celles obtenues par des méthodes spectroscopiques [3.11 à 3.14 et 1.6].

Pour l'ensemble de ces résultats, les valeurs s'échelonnent de : -27,4 kcal./mole pour les valeurs des plus anciennes [3.17 et 3.18].

à -11,6 kcal./mole [3.8].

Enfin, la valeur actuellement admise dans le cas de l'équation (1) est $\Delta H^\circ_{298f(\text{g})} = -13,5 \text{ kcal./mole}$ [3.19].

Pour les déterminations calorimétriques b), on admet généralement que les valeurs obtenues sont moins bonnes qu'avec les autres méthodes. Cela provient sans nul doute de la corrosion des récipients par ces gaz particulièrement réactifs. On relève parmi les articles se rapportant à ce composé les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{(f)298} &= -15 \text{ kcal./mole} && (\text{calorimétrie indirecte}) && [3.9] \\ " &= -11,6 \text{ kcal./mole} && && [3.20] \\ " &= -11,7 \text{ kcal./mole} && && [3.21] \\ " &= -27,4 \text{ kcal./mole} && && [3.18] \end{aligned}$$

Résultats expérimentaux

On utilise la réaction de combustion de l'hydrogène en excès selon l'équation :



puis, par déduction à l'enthalpie de combustion de la chaleur de formation de HCl(g) et HF(g), on calcule l'enthalpie de formation de ClF.

La valeur moyenne est obtenue à partir d'une série de 9 résultats (tableau 3.2) :

N°	Mole ClF 1.10 ⁻³	Calories dégagées	Correction				-ΔH° comb.* kcal./mole	-ΔH° form. kcal./mole
			HF-HCl		H2	ClF		
1	3,286	229,8	1,70	1,71	1,63	1,90	69,8 ₅	17,0
2	2,987	199,0	1,53	1,55	1,49	1,73	66,5 ₅	19,3
3	2,662	179,8	1,36	1,39	1,33	1,54	74,9 ₅	11,9
4	2,598	146,4	1,33	1,35	1,29	1,50	71,6 ₅	15,2
5	2,420	186,5	1,24	1,26	1,21	1,40	76,9 ₅	9,9
6	2,242	168,9	1,15	1,17	1,12	1,30	75,2 ₅	11,6
7	2,139	151,9	1,09	1,11	1,07	1,24	70,9	15,9 ₅
8	1,981	143,2	1,01	1,03	0,99	1,14	72,2	14,6 ₅
9	1,864	137,2 ₅	0,95	0,97	0,93	1,08	73,5 ₅	13,9

Tableau 3.2

Valeur moyenne de l'ensemble des résultats.

$$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ com.}} = \begin{cases} -72,4 \text{ kcal./mole} \\ -303 \text{ kJ/mole} \end{cases}$$
$$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ f.}} = \begin{cases} -14,3 \text{ kcal./mole} \\ -59,8 \text{ kJ/mole} \end{cases}$$

$$\sigma_x = \begin{cases} 2,9 \\ 12 \end{cases} \text{ écart type}$$

b - Le trifluorure de chlore ClF₃

Réaction de formation :



C'est le composé chlorofluoré le plus étudié et, comme pour ClF, on distingue les valeurs obtenues par des méthodes diverses et celles provenant de mesures calorimétriques.

a) à partir des constantes d'équilibres des réactions :



un $\Delta H^\circ_{298} = -40 \text{ kcal./mole}$ [1.6, 3.9, 3.22 et 3.23 .]

d'autres valeurs ont été publiées :

$$\Delta H^\circ_{298}(\text{f}) = -38,8 \text{ kcal./mole} \quad [3.24]$$

$$\text{"} = -32,1 \quad \text{"} \quad \text{"} \quad [3.25]$$

$$\text{"} = -37,9 \quad \text{"} \quad \text{"} \quad [3.26]$$

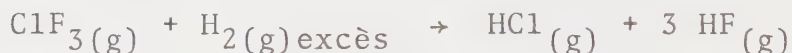
soit pour les extrêmes une valeur comprise entre -32 et -40 kcal./mole.

b) par déterminations calorimétriques, on relève :

$$\Delta H^\circ_{298}(\text{f}) \text{ de } -37,5 \text{ à } -40 \text{ kcal./mole} \quad [3.5, 3.9 \text{ et } 3.19].$$

et à partir de l'action de F₂, ClF et ClF₃ sur NaCl :
-28,4 kcal./mole [3.27].

Enfin citons au cours d'un travail antérieur effectué au laboratoire à partir des chaleurs de combustion de l'hydrogène en excès dans ClF₃, une enthalpie de formation de -37 kcal./Mole $\pm 2,5$ [3.28] selon :



Résultats expérimentaux

D'après la réaction de combustion citée plus haut et comme pour ClF après déduction des chaleurs de formation des composés HCl(g) et HF(g) on calcule, toutes corrections effectuées, l'enthalpie de formation de ClF₃.

La moyenne de l'enthalpie de formation est obtenue à partir de 10 mesures expérimentales consécutives non choisies (tableau 3.3).

N°	mole ClF_3 1.10^{-3}	Calories dégagées	corrections					$-\Delta H_{298}^*$ comb. kcal./mole	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ form. kcal./mole
			HF	HCl	ClF_3	H_2	PV		
1	1,34	261,8	2,06	0,70	1,86	1,34	1,07	179,7	36,7 ₅
2	1,417	256,0	2,18	0,74	1,96	1,41	1,12	178,1	38,4
3	1,401	251,3	2,15	0,73	1,94	1,40	1,12	176,9	39,6
4	1,410	251,3	2,16	0,73	1,94	1,41	1,12	175,7	40,7 ₅
5	1,456	264,6	2,24	0,76	2,01	1,45	1,16	179,2	37,3
6	1,481	268,0 ₅	2,27	0,77	2,04	1,48	1,18	178,5	38,0
7	1,432	261,6	2,20	0,74	1,98	1,43	1,14	180,1	36,3 ₅
8	1,489	268,9	2,29	0,77	2,06	1,50	1,19	178,0 ₅	38,4
9	1,518	274,6	2,33	0,79	2,10	1,51	1,21	178,4	38,0 ₅
10	1,601	288,3	2,46	0,83	2,21	1,60	1,28	177,5	38,9 ₅

Tableau 3.3

Valeur moyenne de l'ensemble des résultats

$$\left[\begin{array}{l} \Delta H_{298}^{\circ} \text{ comb.} = \begin{cases} -178,2 \text{ kcal./mole} \\ -745,6 \text{ kJ/mole} \end{cases} \\ \Delta H_{298}^{\circ} \text{ f.} = \begin{cases} -38,2_5 \text{ kcal./mole} \\ -160,0 \text{ kJ/mole} \end{cases} \end{array} \right. \quad \sigma_x = \begin{cases} 1,3 \\ 5,4 \end{cases} \quad \text{écart type}$$

* Valeur corrigée de la chaleur d'adsorption (voir parag. 4).

c - Le pentafluorure de chlore ClF₅

Rares sont les valeurs de l'enthalpie de formation parues dans la bibliographie sur ce composé ; citons $\Delta H_f^\circ = -47$ kcal./mole à partir de la comparaison avec les réactions homologues de formation de IF₅ et BrF₅ [3.29] et celle calculée à partir de la constante d'équilibre :



avec : ΔH_{f298}° calculée = -57,7 kcal./mole [3.30].

Pour les mesures calorimétriques, les résultats de deux travaux ont été publiés dont l'un effectué au laboratoire :

1	{	Réaction H ₂ dans ClF ₅	$\Delta H_{f298}^\circ = -61,5 \pm 6,9$ kcal./mole
		(3 résultats)	[3.11]
		Réaction NH ₃ dans ClF ₅	$\Delta H_{f298}^\circ = -59,9 \pm 3,9$ kcal./mole
			[3.31]
2		Réaction H ₂ dans ClF ₅	$\Delta H_{f298}^\circ = -56 \pm 4,5$ kcal./mole
			[3.28]

Résultats expérimentaux (tableau 3.4) selon :



Le procédé de calcul reste le même que pour ClF et ClF₃ selon l'équation réactionnelle suivante :



N°	mole 1.10^{-3} ClF_5	Calories dégagées	Corrections					$-\Delta H^{***}_{comb.}$ kcal./mole	$-\Delta H^{\circ}_{form.}$ kcal./mole
			HF	HCl	ClF_5	H_2	PV		
1	2,806	821,7 ₅	7,18	1,46	6,05	4,19	4,46	289,4	56,6 ₅
2	2,700	776,2 ₅	6,91	1,40	5,82	4,03	4,28	284,0 ₅	62,0
3	2,526	738,0	6,46	1,31	5,44	3,77	4,01	288,7 ₅	57,3 ₅
4	2,700	795,8 ₅	6,91	1,40	5,82	4,03	4,28	291,4	54,7
5	2,823	828,20	7,22	1,47	6,07	4,22	5,11	290,1	55,9 ₅
6	2,858	816,4 ₅	7,32	1,49	6,16	4,27	4,54	282,2	63,9
7	2,841	805,1	7,27	1,48	6,12	4,24	4,51	279,9 ₅	66,1
8	2,665	779,3	6,82	1,39	5,74	3,98	4,26	289,1	56,9 ₅

Tableau 3.4

Valeur moyenne de l'ensemble des résultats.

$$\left[\begin{array}{l} \Delta H^{\circ}_{298 \text{ comb.}} = \begin{cases} -186,9 \text{ kcal./mole} \\ -1200 \text{ kJ/mole} \end{cases} \\ \Delta H^{\circ}_{298 \text{ form.}} = \begin{cases} -59,2 \text{ kcal./mole} \\ -247,7 \text{ kcal./mole} \end{cases} \end{array} \right. \quad \sigma_x = \begin{cases} 4,2 \\ 17 \end{cases} \quad \text{écart type}$$

* Il s'agit d'une série d'expériences préliminaires dans une bombe à un seul compartiment et allumage électrique de la réaction par étincelle "haute fréquence".

**Valeur corrigée de la chaleur d'adsorption (voir parag. 4).

3.2.2 - Composés oxychlorofluorés

a - Le fluorure de chloryle O_2ClF

A notre connaissance, aucune valeur de la chaleur de formation de ce composé autre que celle déterminée au laboratoire [3.32] n'a été publiée dans la littérature. Ceci tient en grande partie à la difficulté de l'obtenir et de le conserver pur et par ailleurs d'effectuer sa combinaison avec l'hydrogène d'une façon complète. C'est le problème le plus ardu à résoudre et l'expérience montre qu'il est très difficile avec ces composés d'avoir une "comburation" complète de l'oxygène. Ceci n'a pu être obtenu que dans des conditions très particulières nécessitant une étude préalable.

Le mélange O_2/H_2 n'explose spontanément qu'à partir de $550^\circ C$, $840^\circ C$ pour certains, voire $960^\circ C$ même si le mélange est parfaitement sec. Ainsi avec des conditions expérimentales plus modestes (température max. $180^\circ C$) il est probable que la réaction soit incomplète (avec ou sans activation extérieure). On ne peut dès lors compter que sur l'activation créée par la combinaison avec l'hydrogène du fluor et du chlore provenant de O_2ClF si la température de flamme est suffisante, toutes autres conditions réactionnelles favorables.

a.1 - Détermination des conditions expérimentales de combustion complète de H_2 dans O_2ClF

Au cours de cette étude il a été nécessaire de faire varier les paramètres suivants :

Températures = 95 - 109 - 125 - 151 - $177^\circ C$

Pression H_2 = entre 2,5 et 9 atm.

Prise d'essai ClO_2F = entre 80 et 350 mg

Prétraitement initial de la bombe.

La chronologie de ces différentes expériences est répertoriée dans le tableau 3.5.

n° essai	Température	Pression H ₂	mg ClO ₂ F	Résultats Analyses
1	124	de 5 à 8 atm.	138,1	incomplètes
2	"		119,9	
3	"		131,0	
4	124	8	141,1	incomplètes
5	"		145,4	
6	"		153,0	
7	124	de 5 à 8 atm.	102,0	incomplètes
8	"		120,0	
9	"		96,1	
10	124	7,6 8,2 8	174,7	incomplètes
11	"		179,8	
12	"		170,6	
13	124	7,6 7,8	192,0	incomplètes
14	"		171,3	
15	"		185,5	
16	124	5 8,3 5,4	138,2	Analyse O ₂ + H ₂ O O ₂ + H ₂ O
17	151,5		-	
18	151,3		192,4	
19	177	2,4 8,5 9	177,0	O ₂ + H ₂ O
20	"		79,0	O ₂ + H ₂ O
21	"		192,4	O ₂ + H ₂ O
22	126,5	9 9 9	236,4	O ₂ + H ₂ O
23	95		230,3	H ₂ O seul
24	95		215,1	H ₂ O seul
25	95	9 9 9	203,6	O ₂ seul pas d'H ₂ O
26	95		291,0	H ₂ O seul
27	109		190,5	O ₂ seul pas d'H ₂ O
28	109	9	330,0	O ₂ (traces) + H ₂ O

Tableau 3.5

Les conditions optimales d'une combustion complète sont donc :

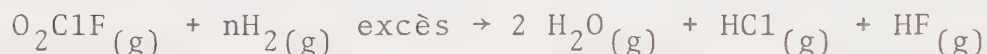
Température inférieure à 100°C (95°C)

Pression d'hydrogène : 9 atm.

Prise d'essai supérieure à 200 mg

Surface interne de la bombe prétraitée soigneusement et dégazage initial poussé avant l'introduction des réactifs.

a.2 - Enthalpies de combustion et de formation
(tableau 3.6) selon :



N°	mole 1.10 ⁻³	Calories dégagées	Corrections					-ΔH° _{comb.} * kcal./mole	-ΔH° _{form.} kcal./mole
			HF	HCl	H ₂ O	H ₂	ClO ₂ F		
1	2,664	520,4	1,26	1,29	4,02	3,76	3,08	195,3 ± 2	7,2 ± 2
2	2,488	474,9	1,17	1,20	3,16	3,51	2,82	190,9 ₅ ± 3	11,0 ₅ ± 3
3	3,366	668,0	1,62	1,65	2,93	4,78	3,82	197,2 ± 3	5,2 ₅ ± 3

Tableau 3.6

Valeur moyenne de l'ensemble des résultats.

$$\left. \begin{aligned} \Delta H^\circ_{298 \text{ comb.}} &= \begin{cases} -194,5 \text{ kcal./mole} \\ -813,9 \text{ kJ/mole} \end{cases} \\ \Delta H^\circ_{298 \text{ form.}} &= \begin{cases} -7,8 \text{ kcal./mole} \\ -32,6 \text{ kJ/mole} \end{cases} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\pm 2,5 \text{ kcal./mole} \\ &\pm 10,5 \text{ kJ/mole} \end{aligned}$$

b - Le fluorure de perchlore O₃ClF

Bien que ce composé ait été particulièrement étudié, la seule valeur de sa chaleur de formation relevée dans la bibliographie a été calculée à partir de la constante d'équilibre

$$\Delta H^\circ_{f.298} = -5,7 \text{ kcal./mole} \quad [3.23]$$

Lors des déterminations expérimentales de combustion de l'hydrogène dans ce composé, on observe une stabilité remarquable de ClO_3F dans H_2 à tel point que le mélange même à 200°C n'explose pas spontanément. L'analyse confirme l'absence de dégradation de ClO_3F et l'activation par l'éfluve électrique est alors nécessaire pour amorcer la réaction [3.34].

b.1 - Conditions expérimentales

Les essais de combustion de H_2 en excès dans ClO_3F ont porté sur 34 expériences (tableaux 3.7 et 3.8) où différents facteurs accessibles ont été modifiés afin de déterminer les conditions nécessaires pour obtenir une combustion complète (état final bien défini).

[	Pression d'hydrogène (jusqu'à 9 atm.)
	Masse des réactifs
	Température (116 et 175°C).

Comme dans le cas de ClO_2F [3.32], il est nécessaire de déterminer au préalable les conditions expérimentales optimales pour obtenir une combustion entière et complète.

Pour les conditions initiales, nous avons effectué les prises d'essai de deux manières différentes.

a) Introduction des gaz dans leur volume respectif :

. ClO_3F dans le petit volume (P.V.)

. H_2 dans le grand volume (G.V.)

puis mélange par ouverture de la vanne inter-communication.

b) Introduction successive et cumulative des gaz dans le grand volume seulement (ClO_3F d'abord, puis H_2).

b.2 - Détails des manipulations : température : 116°C

N°	mg	mole 1.10^{-3}	pH ₂	% ClO ₃ F	Calories	Observations
1	299,6	2,924				pas d'explosion
2	197,3					id.
3	244,4	2,385				id.
4	241,7	2,359	3,4			explosion incomplète
5	215,2	2,100	6			pas d'explosion
6	207,3	2,023	6			"
7	196,9		4,6			"
8	184,9	1,805	4,5			"
9	475,0					pas d'explosion
10	354,9					"
11	240,9	2,35	8,6	5,5		"
12	531,1	5,18	9,05	11,45		"
13	274,9	2,683				"
14	340,8	3,326	7,1	9,17		explosion
15	273,4	2,669	9,3	5,82		pas d'explosion
16	634,0	6,188	7,95	15,45	1 585,0	comb. complète
17	312,1	3,046	4,6	12,85		pas d'explosion
18	329,3	2,214	3,4	17,85	817,95	comb. complète
19	350,9	3,425	4,0	16,25	876,90	comb. complète
20	320,1	3,124	3,5	16,9		mel. non. homogène
21	283,0	2,762	3,2	16,4		imbrûlés
22	329,5	3,216	4,0	15,1		"
23	378,2	2,691	6,4	11,2		"
24	359,8	3,512	7,0	9,84		"

Tableau 3.7

A la vue de ces résultats, on peut faire les remarques suivantes :

a) le mélange $H_2 + ClO_3F$ à $116^\circ C$ est relativement stable même après une heure de contact et plus.

b) les conditions à cette température d'une combustion complète (pas d' O_2 dans la phase vapeur) sont :

% ClO_3F de 16 à 18 %

masse minimale de réactif (ClO_3F) de 330 à 350 mmg.

c) pour une certaine concentration, même avec un amorçage énergétique à l'aide d'une étincelle H.F., il n'y a pas de combinaison entre les réactifs (% $ClO_3F < 10$ % environ).

d) tout d'abord, il est nécessaire d'attendre que le mélange $H_2 + ClO_3F$ soit très homogène avant de commander l'explosion. Ceci a déjà été montré lors de la combustion de ClO_2F [3.32] où l'on peut observer que si le fluor et le chlore se combinent facilement, il n'en est malheureusement pas de même pour l'oxygène. Ainsi, est-il indispensable que l'environnement des molécules d'oxygène soit assuré par de l'hydrogène en excès mais pas trop (arrêt de la réaction par rupture de chaîne).

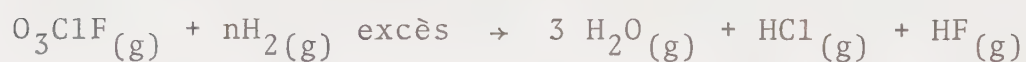
Température expérimentale $175^\circ C$.

N°	mg	mole $1 \cdot 10^{-3}$ ClO_3F	pH_2 atm.	Calories	observations
25	301,2				pas d'explosion
26	325,4				"
27	319,6	3,1196	7,6	789,1	combustion complète
28	387,9	3,7862	8,6	956,4	"
29	211,1	2,047	8,85	527,3	"
30	400,1	3,905	9,0	992,7	"
31	311,9	3,025	9,0	779,6	"
32	390,6	3,812	8,85	965,8	"
33	297,2	2,9010	8,9	728,2	"
34	328,6	3,207	8,9	816,0	"

Tableau 3.8

A cette température (175°C) on remarque que presque toutes les expériences faites dans les conditions précédemment décrites produisent des combustions complètes.

b.3 - Résultats expérimentaux selon :



N°	°C	mole 1.10^{-3} ClO_3F	Calories dégagées	Corrections					$-\Delta\text{H}^\circ \text{ comb.}^*$ kcal./mole	$-\Delta\text{H}^\circ \text{ form.}$ kcal./mole
				HF	HCl	H ₂ O	H ₂	ClO_3F		
1	116	6,188	1590,8	2,95	2,95	10,76	11,64	8,04	256,1	4,1 ₅
2	"	2,214	829,3	1,53	1,54	5,59	6,05	4,17	254,4 ₅	5,8
3	"	3,425	877,4	1,64	1,64	5,95	6,45	4,44	255,2	4,7 ₅
4	175	3,120	793,4	2,28	2,28	8,48	8,95	6,20	253,1	7,1
5	"	3,786	961,1	2,57	2,56	9,56	10,09	6,99	252,7	7,5 ₅
6	"	2,047	526,6	1,49	1,39	5,56	5,87	4,07	256,1	4,2
7	175	3,905	998,0	2,85	2,85	10,61	11,21	7,76	254,4	5,9
8	"	3,025	778,7	2,21	2,21	8,22	8,68	6,01	256,2 ₅	4,0
9	"	3,812	971,2	2,78	2,78	10,36	10,94	7,58	253,6	6,7 ₅
10	175	2,901	742,1	2,12	2,12	7,88	8,33	5,77	254,6 ₅	5,6
11	"	3,207	820,6	2,34	2,34	8,72	9,21	6,37	254,7	5,6 ₅

Tableau 3.9

* Les $\Delta\text{H}^\circ_{298} \text{ comb.}$ sont corrigés de la variation de composition des gaz dans la bombe (voir parag. 4).

Valeur moyenne de l'ensemble des résultats.

$$\left[\begin{array}{l} \Delta H^\circ_{298 \text{ com.}} = \begin{cases} -254,7 \text{ kcal./mole} \\ -1066 \text{ kJ/mole} \end{cases} \\ \Delta H^\circ_{298 \text{ form.}} = \begin{cases} -5,5_5 \text{ kcal./mole} \\ -23,2 \text{ kJ/mole} \end{cases} \end{array} \right. \quad \sigma_x = \begin{cases} 1,2 \\ 5 \end{cases} \quad \text{écart type}$$

c - Le trifluorure de chlorosyle OC1F₃

A ce jour, aucune valeur n'a été publiée dans la littérature et aucune mesure calorimétrique n'a été décrite.

Lors des essais de combustion de l'hydrogène dans ce composé, la réaction est toujours violente et complète, ceci tient à la réactivité particulière de OC1F₃ et à faible teneur en oxygène de sa composition.

Résultats calorimétriques expérimentaux selon :



N°	mole 1.10 ⁻³ OC1F ₃	Calories dégagées	Corrections							-ΔH° comb.*	-ΔH° form.
			HF	HCl	H ₂ O	H ₂	ClOF ₃	PV			
1	1,3803	333,05	2,47	0,84	1,02	2,43	2,48	0,95	239,9	34,3 ₅	
2	1,5279	364,4	2,73	0,93	1,13	2,69	2,75	1,05	237,1	37,1 ₅	
3	1,0586	250,5	1,89	0,64	0,78	1,86	1,90	0,72	237,2 ₅	37,0	
4	1,6763	404,4	3,0	1,02	1,24	2,95	3,02	1,15	239,9	34,3 ₅	
5	1,160	279,8	2,08	0,70	0,86	2,04	2,09	0,79	239,8 ₅	34,4	

Tableau 3.10

* Valeur corrigée de la chaleur d'adsorption (voir parag. 4).

Valeur moyenne de l'ensemble des résultats.

$$\left[\begin{array}{l} \Delta H^\circ_{298} \text{ comb.} = \begin{cases} -238,8 \text{ kcal.Mole} \\ -999 \text{ kJ/mole} \end{cases} \\ \Delta H^\circ_{298} \text{ form.} = \begin{cases} -35,45 \text{ kcal.mole} \\ -148,3 \text{ kJ/mole} \end{cases} \end{array} \right. \quad \sigma_x = \begin{cases} 1,5 \\ 6 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{écart} \\ \text{type} \end{array}$$

3.3 - Détermination des enthalpies de liaisons

3.3.1 - Composés chlorofluorés

L'évaluation des distances inter-atomiques dans ces composés avait permis de mettre en évidence la présence de deux types de liaisons bien distinctes.

a) La première liaison Cl-F décrite comme très faiblement ionique, voire purement covalente [2.17] est une liaison à deux électrons qui se traduit par une enthalpie de liaison relativement forte, la molécule étant particulièrement stable (tableau 3.11). Propriété remarquée également par PARKINSON et coll. [3.37] à partir des spectres I.R.

	distance inter-atomique en Å	enthalpie de liaison - kcal./mole
Cl-Cl	1,98	58
F - F	1,24	37,6
Cl-F	1,628 exp.	62,1
	1,61 théor.	

Tableau 3.11

La liaison Cl-F dans la molécule ClF est donc très proche de la valeur théorique et si l'on a pu observer que les charges étaient sensiblement identiques sur le fluor et sur le chlore, il n'en reste pas moins que cette molécule conserve un faible moment dipolaire (0,28 Debye) correspondant malgré tout à une ionicité d'environ 2 à 3 % [3.38].

b) Pour les autres liaisons Cl-F le calcul de l'enthalpie de liaison entre les fluors de ClF_3 et de ClF_5 avec le chlore suppose deux hypothèses :

1 - que la première liaison Cl-F est et reste du type précédemment décrit,

2 - que les liaisons suivantes sont toutes équivalentes dans une même molécule.

Avec les valeurs précédentes (tableau 3.11) et compte tenu des mesures expérimentales des enthalpies de formation, on obtient les résultats suivants (tableau 3.12) :

	N° DES FLUORS	DISTANCES INTER-ATOMIQUES en Å		ENTHALPIE DE LIAISON EN kcal./atome F
		expérimentales	théoriques	
ClF_3	1	1,621	1,61	- 62,1
	2 - 3	1,716	"	- 30,8
ClF_5	1	1,62	1,61	- 62,1
	2 à 5	1,72	"	- 30,0

Tableau 3.12

On constate donc que les liaisons entre Cl et F (tableau 3.12) pour les 2 et 3ème fluors de ClF_3 sont comparables aux liaisons 2 à 5 des fluors de ClF_5 tant du point de vue des distances inter-atomiques que des énergies de liaison (aux erreurs expérimentales près) avec une valeur deux fois plus faible environ que pour la première liaison. Ceci précise les natures différentes des liaisons Cl-F dans ces composés et si la première est pratiquement covalente (liaison atomique) les autres d'après PITZER [3.39] possèdent un caractère ionique nettement plus prononcé.

Toujours d'après PITZER la première liaison Cl-F procure à la molécule une analogie avec les gaz nobles à couche de valence saturée, les autres liaisons seraient du type semi-ionique à trois centres (F-Cl-F) et quatre électrons. On peut noter de plus que les

liaisons ClF autres que la première sont comparables en énergie aux liaisons du fluor avec les gaz rares tels :

$$\left. \begin{array}{l} X_e F_6 : -30,2 \\ X_e F_4 : -31,2 \\ X_e F_2 : -31,3 \end{array} \right\} \text{ kcal./atome de fluor}$$

Différents modèles d'hybridation ont été proposés pour expliquer les liaisons entre le chlore et les fluors dans ces composés tel celui de PITZER décrivant les molécules ClF_3 et ClF_5 découlant respectivement d'une hybridation dsp^3 et d^2sp^3 . Ce modèle étant d'ailleurs controversé par CHRISTE et SAWODNY [3.40]. VALVO et coll. [3.41] proposent un meilleur modèle basé sur le principe du recouvrement maximal des orbitales hybrides de l'atome central avec les orbitales des coordinats qui prennent part à la création de la liaison. Ces auteurs obtiennent effectivement après résolution du problème, quatre solutions égales correspondant aux quatre liaisons Cl-F base (ClF_5) et une différence pour Cl-F (sommet) de plus forte énergie. Ces résultats sont confirmés par BROWN et PEEL [3.39] qui ont calculé les charges respectives sur les atomes de la molécule tant pour la liaison courte (covalente) que pour les liaisons longues (semi-ioniques). Les énergies de liaisons, les constantes de force d'élongation et les moments dipolaires ont été aussi évalués par ces auteurs.

En résumé, les mesures expérimentales des enthalpies de formation puis le calcul des énergies de liaisons entre les fluors et le chlore permettent de préciser les points suivants compte tenu des hypothèses précédentes et des résultats acquis.

a) que les liaisons Cl-F autre que la première sont environ deux fois moins solides ; ce qui les rapproche des énergies de liaison dans les fluorures de gaz noble. Ces résultats sont en parfait accord avec les distances inter-atomiques des liaisons.

b) que les 2 et 3ème liaisons de ClF_3 sont sensiblement les mêmes que les 2 à 5ème de ClF_5 .

c) qu'aux erreurs expérimentales près, on ne peut mettre en évidence d'interaction entre les coordinats (effet répulsif) dans ClF_5 malgré une légère différence d'énergie de liaison en faveur de cette hypothèse.

3.3.2 - Composés oxychlorofluorés

Ces composés relativement instables, explosifs même, ont été du point de vue structure peu étudiés jusqu'alors. En plus de la difficulté de les obtenir, il est pratiquement impossible, par la suite de les conserver purs longtemps ; néanmoins, quelques auteurs soit par l'interprétation des spectres I.R. [3.42 à 3.45] ou par l'étude de la stabilité thermique de ces composés [0.6 et 3.41] ont montré qu'il existait des divergences tant entre eux, qu'avec des composés voisins tels les oxydes de chlore (tableau 3.13).

COMPOSES	LIAISONS	DISTANCES INTER-ATOMIQUES	
		exp.	covalente pure (calcul) (1) simple liaison (2) double liaison
O ₂ ClF	Cl - F	1,65 à 1,70	1,63
	Cl - O	1,434	1,59 (1) 1,45 (2)
O ₃ ClF	Cl - F	1,57	1,63
	Cl - O	1,40	1,59 (1) 1,45 (2)
OC1F ₃	Cl - F	1,72	1,63
	Cl - F	1,62	"
	Cl - O	1,42	1,59 (1) 1,45 (2)
O ₂ Cl	Cl - O	1,53	
Cl ₂ O	Cl - O	1,68 à 1,71	1,59 (1) 1,45 (2)
ClO ₃	Cl - O	1,46 à 1,48	

Tableau 3.13

A la vue de ces résultats, on remarque l'existence de nombreuses anomalies dans les distances inter-atomiques, par exemple :

- la distance Cl-O est plus longue dans Cl_2O que la valeur théorique calculée pour une simple liaison covalente,

- la distance Cl-O de O_2Cl est également plus longue que la valeur théorique calculée pour une double liaison covalente.

Si l'on compare ces valeurs à celles des composés oxychlorofluorés on observe :

- que la liaison Cl-O de O_2ClF est relativement proche de celle d'une double liaison covalente et que ce caractère s'affaiblit pour les composés OClF_3 et O_3ClF .

- que pour O_3ClF toutes les distances inter-atomiques tant pour les liaisons Cl-O que Cl-F sont plus courtes que les valeurs théoriques correspondantes pour des liaisons covalentes normales.

Ainsi la molécule O_3ClF très symétrique serait plus dense que les autres, ce qui lui confèrerait les propriétés particulières observées (excellente stabilité thermique comparable à ClF , moment dipolaire pratiquement nul, faible pouvoir fluorant, inertie chimique exceptionnelle comparativement aux autres composés oxychlorofluorés.

D'après SMITH et coll. [1.31] la liaison O-Cl de O_2ClF aurait un caractère "double liaison" plus accentué que dans l'ion $(\text{O}_3\text{Cl})^-$ ou même dans la molécule ClO_2 et, à la vue des valeurs du tableau 3.13, cette remarque pourrait s'appliquer aussi à OClF_3 et O_3ClF .

MACHETEAU [0.6] qui a étudié la décomposition thermique dans la série :

OClF
 O_2ClF
 O_3ClF
 O_3ClOF

en déduit que dans tous ces composés c'est la liaison Cl-O qui se rompt la première. Ainsi l'énergie d'activation nécessaire pour rompre cette liaison est nettement plus forte pour O_3ClF (45 kcal./atome d'oxygène) que pour O_2ClF (23 kcal./O). Résultats obtenus également par DAVIDE et coll. [3.45].

Par décomposition thermique tous ces composés conduisent à $\text{ClF} + \text{O}_2$ selon le schéma général,



Les modes de décomposition et les températures correspondantes sont répertoriés dans le tableau 3.14.

Composés	Température minimale de décomposition en °C	Mode de décomposition
ClF	$>> 500$	$2\text{ClF} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{F}_2$
ClOF	≈ -70	$\text{ClOF} \rightarrow \text{ClF} + 1/2 \text{O}_2$
ClO_2F	≈ 100	$\text{ClO}_2\text{F} \rightarrow \text{ClOF} + 1/2 \text{O}_2$ $\text{ClO}_2\text{F} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ClOF} + \text{O}_2$ $2\text{ClOF} \rightarrow 2\text{ClF} + \text{O}_2$ $\text{ClOF} \rightarrow \text{ClF} + 1/2 \text{O}_2$
ClO_3F	≈ 400	$\text{ClO}_3\text{F} \rightarrow \text{ClO}_2\text{F} + 1/2 \text{O}_2$ $\text{ClO}_3\text{F} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{O}_2$ $\text{ClO}_2\text{F} \rightarrow \text{ClF} + \text{O}_2$
ClO_4F	≈ 60	$\text{ClO}_4\text{F} \rightarrow \text{ClOF} + \text{O}_2 + 1/2 \text{O}_2$ $\text{ClO}_4\text{F} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ClOF} + 2\text{O}_2$ $2\text{ClOF} \rightarrow 2\text{ClF} + \text{O}_2$ $\text{ClO}_4\text{F} \rightarrow \text{ClO}_2\text{F} + \text{O}_2$

Tableau 3.14

A la suite de ces études MACHETEAU en avait conclu qu'il n'y avait pas équivalence entre les différents oxygènes du groupement (O_3Cl) mais cette hypothèse n'a pas été confirmée à la suite.

Enfin, compte tenu des valeurs expérimentales des enthalpies

de formation et moyennant quelques hypothèses simples, il est possible de calculer l'énergie de liaison entre le chlore et l'oxygène. Les hypothèses de calcul sont les suivantes :

- la liaison Cl-F reste du type précédemment décrit pour la première liaison (parag. 3.3.1) et égale à -62,1 kcal./fluor
- dans une même molécule, les liaisons Cl-O sont équivalentes.
- pour OClF_3 l'enthalpie de formation du groupement (ClF_3) est pris égale à - 123,6 kcal./mole à partir des atomes.

Composés	Type de liaison	Enthalpie de liaison kcal./atome d'oxygène
Cl_2O	Tendance simple liaison	- 40,5
ClO_2	tendance double liaison	- 50,5
O_2ClF	intermédiaire	- 44,7
O_3ClF	"	- 45
OClF_3	"	- 45,2

Tableau 3.15

On observe donc une constante remarquable de l'enthalpie de liaison oxygène-chlore dans les composés oxychlorofluorés, quel que soit le composé considéré. Ceci tendrait à montrer qu'il ne doit pas y avoir de différences fondamentale du mode de liaison tant dans une même molécule qu'entre molécule différente.

Une légère divergence subsiste en considérant les distances inter-atomiques. Si les valeurs de la liaison Cl-O relevées pour O_2ClF , O_3ClF et OClF_3 sont assez cohérentes entre elles et compatibles avec une enthalpie de liaison très voisine, il n'en reste pas moins que ces valeurs ne sont pas comparables avec celles observées dans les oxydes de chlore et encore moins avec celles de l'ion (ClO_3^-).

Remarque : Dans cette série, le cas O_3ClOF est un peu particulier ;

en effet c'est le seul composé contenant une liaison Cl-O-F très fragile et le caractère ionique de 28 % observé par MACHETEAU doit conduire à une ionisation différente de celle des autres composés avec rupture au niveau RCl-OF et non RClO-F du fait que la liaison FO est un peu plus solide que ClO. (enthalpie de liaison O-F : -45,5 kcal./oxygène et -40,5 pour Cl-O).

Conclusion

La mesure des enthalpies de formation puis le calcul des enthalpies de liaison entre les différents atomes d'une molécule apportent une excellente confirmation des différences ou des ressemblances observées tant dans une même molécule qu'entre composé d'une même famille sur la nature et la solidité des associations inter-atomiques. On peut remarquer que les fluorures de chlore présentent une filiation régulière. Pour les composés oxychloro-fluorés, jusqu'alors assez peu étudiés, il n'est possible de donner que des indications qualitatives mais néanmoins significatives, telles :

- les liaisons entre le chlore et l'oxygène sont d'un type très proche de celui de la double liaison,
- qu'il n'existe pas de différence appréciable de l'énergie de liaison Cl-O entre les différentes molécules quel que soit le nombre d'atomes d'oxygène fixe,
- que la liaison Cl-O est du même niveau d'énergie que la liaison simple F-O d'où la possibilité d'avoir des composés à groupement RCl-O-F concurremment aux composés RCl-O.
- que sauf pour la première liaison ClF, l'énergie des autres liaisons Cl-F est plus faible que l'énergie de liaison Cl-O du type précédemment décrit (tendance "double liaison").

3.4 - Etude comparée

Cette étude comprend deux parties :

- 1 - L'élaboration du diagramme général des enthalpies de formation des composés connus.
- 2 - L'inventaire de tous les composés possibles entre le chlore le fluor et l'oxygène (stables, intermédiaires ou hypothétiques).

Dans la première partie, l'enthalpie de formation des composés instables ou difficiles à préparer, homologues de ceux ayant fait

l'objet de la précédente étude, sera calculée par extrapolation des résultats calorimétriques (diagramme des enthalpies de formation).

La seconde partie n'aura qu'un aspect purement spéculatif. Après avoir fait l'inventaire de tous les composés possibles entre le chlore le fluor et l'oxygène, on recherchera lesquels de ces composés peuvent être synthétisés en fonction de leur stabilité.

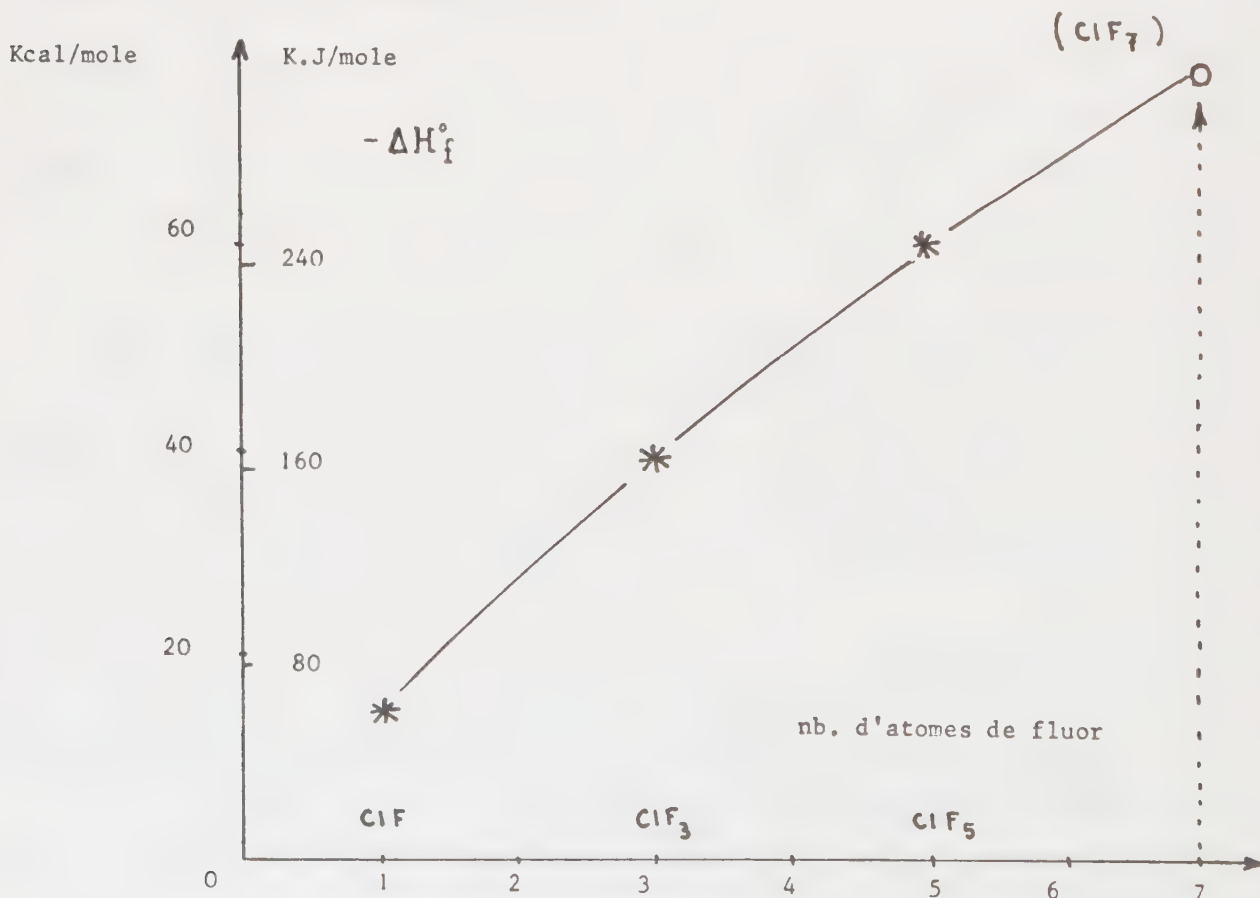
. Déterminations non calorimétriques des enthalpies de formation

Ce calcul sera fait pour les composés suivants :



Enthalpie de formation de ClF_7 (calcul)

A partir de la famille des chlorofluorures qui regroupe trois membres connus et stables, on peut déterminer graphiquement l'enthalpie de formation du composé ClF_7 correspondant à la valence +7 ultime du chlore (graph. 3.3).



Graphique 3.3

L'enthalpie de formation prévisible pour ClF_7 aurait donc une valeur comprise entre -73 et -78 kcal./mole. Bien entendu, cette évaluation est subordonnée à la possibilité même de fabriquer une telle molécule et l'encombrement stérique du chlore dans ClF_5 est déjà si grand qu'actuellement aucun indice sérieux ne laisse prévoir qu'une telle synthèse est possible pour ClF_7 malgré une enthalpie de formation probablement très exothermique.

Enthalpie de formation de composés oxychlorofluorés (calcul)

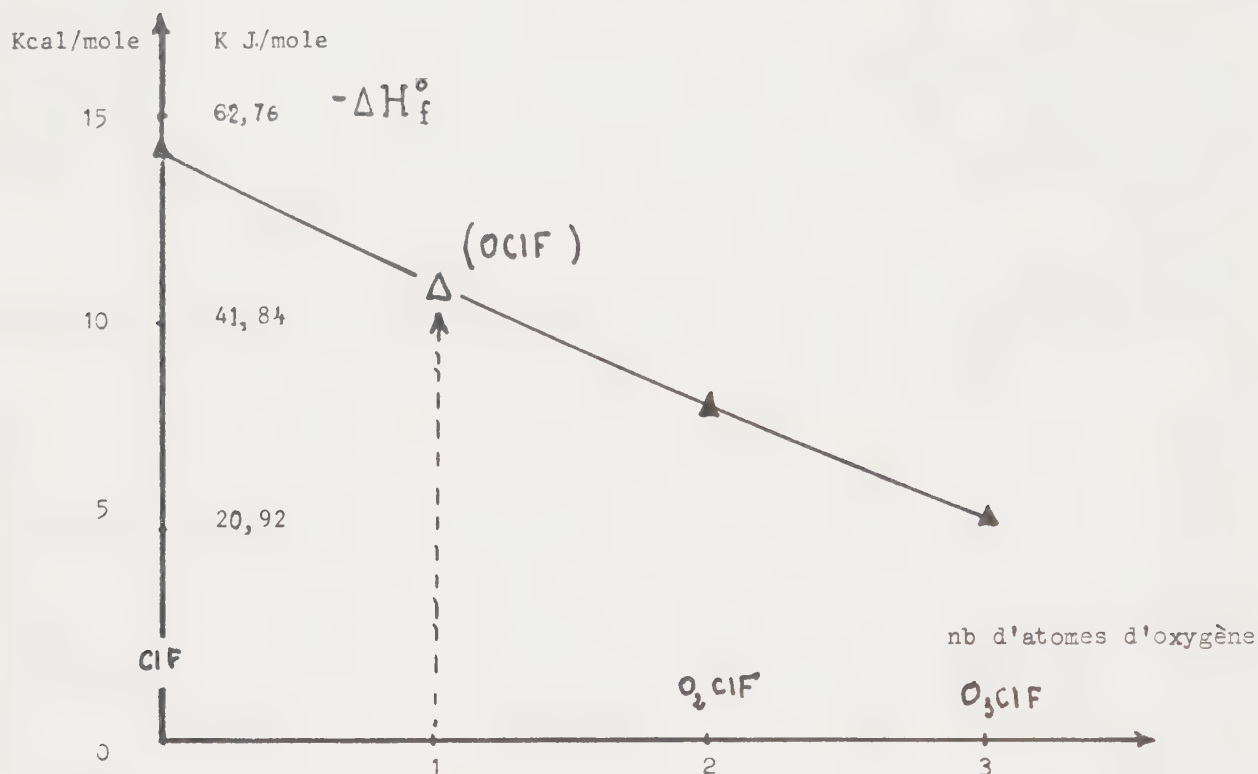
On distingue trois filiations possibles :

- a) à un fluor constant : $\begin{cases} \text{OClF} \\ \text{O}_2\text{ClF} \\ \text{O}_3\text{ClF} \end{cases}$
- b) à un oxygène constant : $\begin{cases} \text{OClF} \\ \text{OClF}_3 \\ \text{OClF}_5 \end{cases}$
- c) à trois fluors constants : $\begin{cases} \text{OClF}_3 \\ \text{O}_2\text{ClF}_3 \end{cases}$

De ces 6 composés, 4 sont stables, un cinquième reconnu mais très instable ($\text{O} = \text{Cl} - \text{F}$) et le sixième probable OClF_5 .

a- Première filiation

L'enthalpie de formation de OClF peut être estimée avec une assez bonne précision par extrapolation des deux valeurs mesurées de O_2ClF et O_3ClF (graph. 3.4).



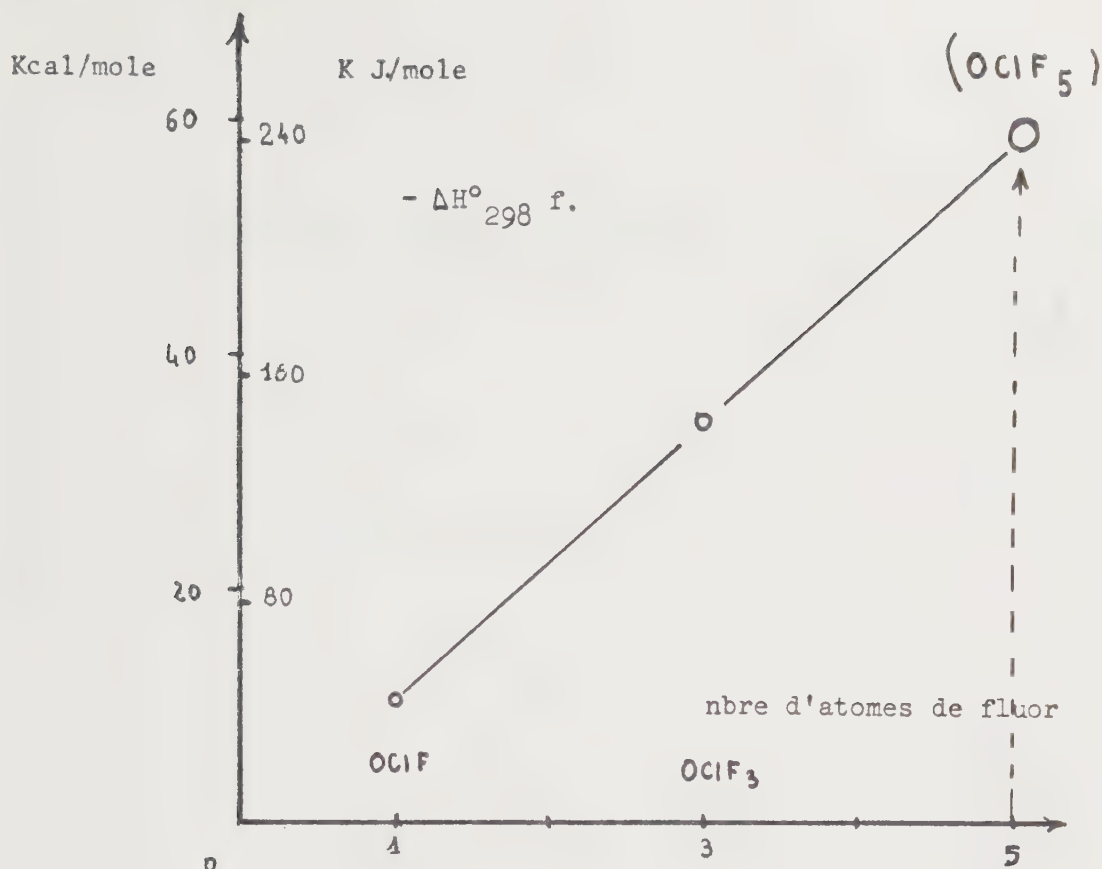
Graphique 3.4

Soit pour O ClF un $\Delta H_f^\circ = \begin{cases} -10,7 \text{ kcal./mole} \pm 0,5 \\ -44,8 \text{ KJ/mole} \pm 2 \end{cases}$

Malgré une enthalpie de formation relativement grande, ce composé est très instable au-dessus de 200°K ce qui est dû probablement à la présence d'impuretés, voire même du métal des récipients qui catalyse la décomposition suivant un mécanisme analogue aux oxydes de chlore.

b) Deuxième filiation à un oxygène constant

En utilisant la valeur précédemment estimée pour OClF, on peut évaluer là aussi l'enthalpie de formation de OClF₅ (graphique 3.5).



Graphique 3.5

$$\text{Soit un } \Delta H^\circ_{f298} = \begin{cases} -58 \text{ kcal./mole } \pm 5 \\ -243 \text{ kJ/mole } \pm 20 \end{cases}$$

D'après de récentes publications, on peut estimer que ce sera le composé le plus prochainement synthétisé.

c) Troisième famille : Composés à trois fluors constants

Nous avons déterminé les enthalpies de formation de deux de ces composés :

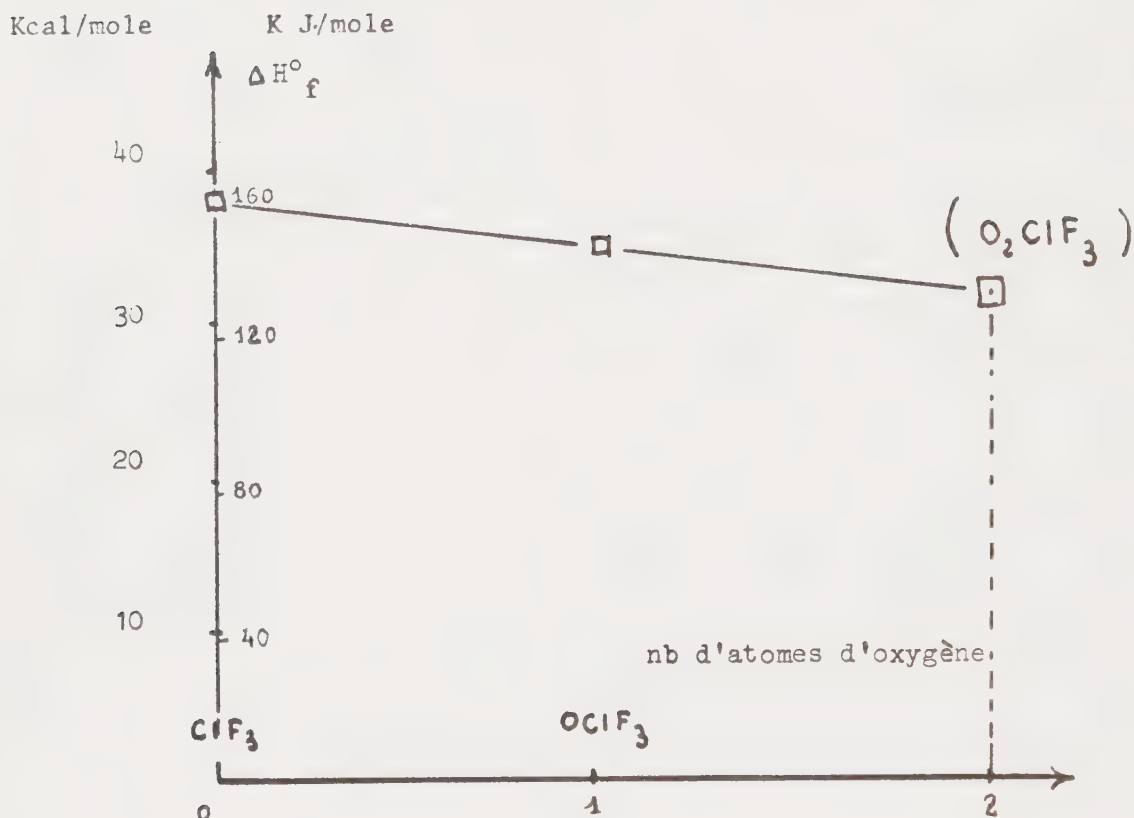
OCIF₃ Trifluorure de chlore

OCIF₃ Trifluorure de chlorosyle

ce qui permet d'évaluer celle correspondant au troisième composé possible O₂ClF₃, le trifluorure de chloryle (graphique 3.6), avec une enthalpie de formation prévisible de :

$$\Delta H^\circ_{298f} = \begin{cases} -32 \text{ kcal./mole } \pm 2 \\ -134 \text{ kJ/mole } \pm 8 \end{cases}$$

pour O₂ClF₃.



Graphique 3.6

d) Diagramme général des enthalpies de formation des composés connus (figure 3.7).

Pour tous ces calculs, ΔH° de Cl_2 et F_2 est pris égal à zéro. Bien que le type de liaison entre O et Cl dans les oxydes de chlore soit mal connu, il est représenté arbitrairement ici par deux liaisons dans ClO_2 et une liaison dans Cl_2O .

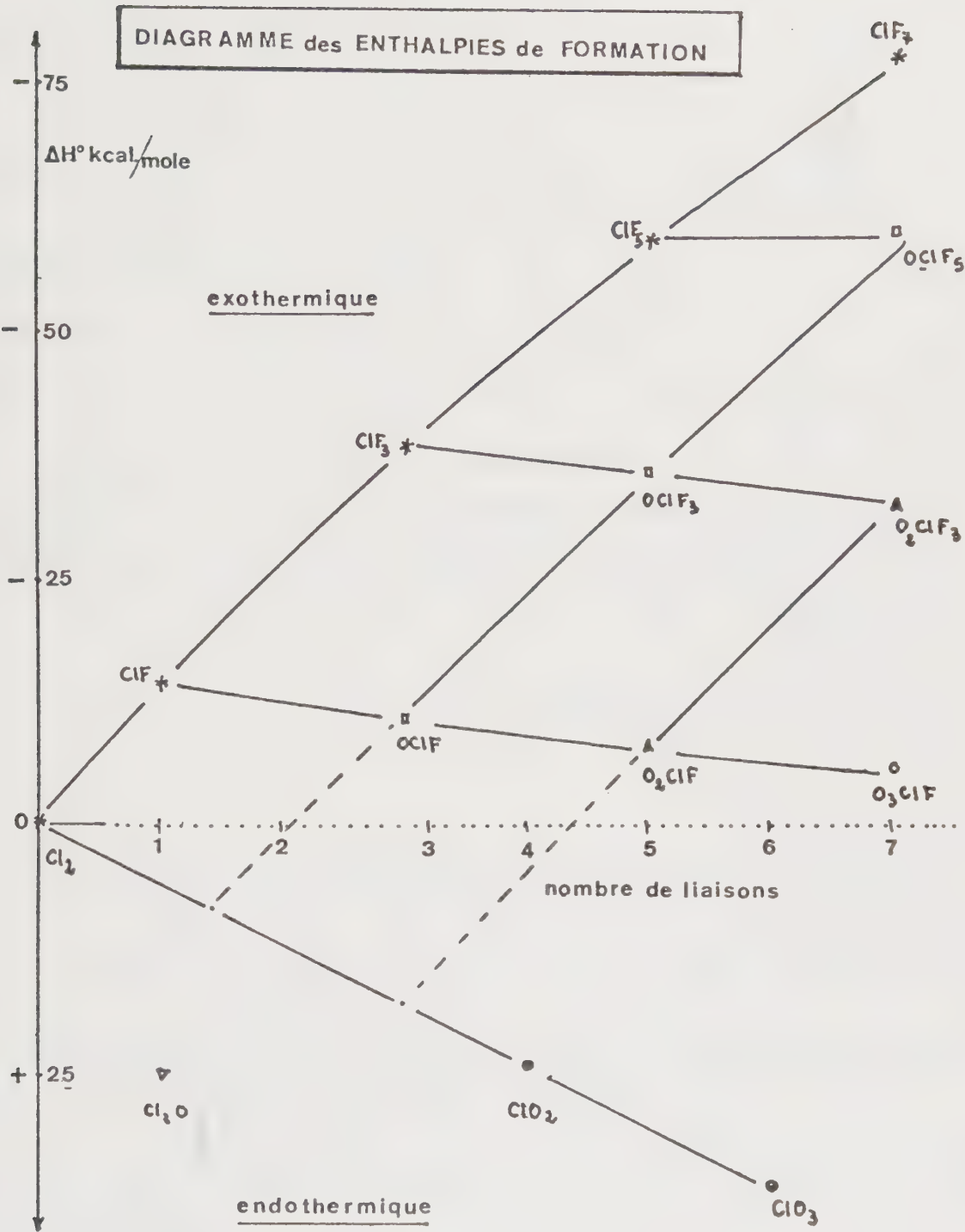


Figure 3.7

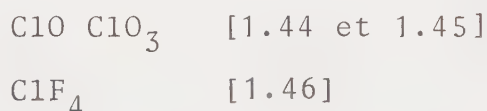
3.5 - Elément de chimie spéculative

Après avoir fait l'inventaire de tous les composés possibles puis le calcul de leurs enthalpies de formation (stabilité), on recherchera la méthode de préparation la mieux adaptée pour effectuer la synthèse de certains composés stables (s'il en existe).

a) Composés possibles entre le chlore, le fluor et l'oxygène

Il paraît évident que la plupart de ces composés ne doivent pas avoir d'existence réelle tout au plus d'une durée de vie suffisamment longue pour pouvoir être observés ou décrits, mais ils doivent intervenir à différents degrés comme maillons entre les fluorures et les oxydes de chlore dans la préparation des composés oxychlorofluorés.

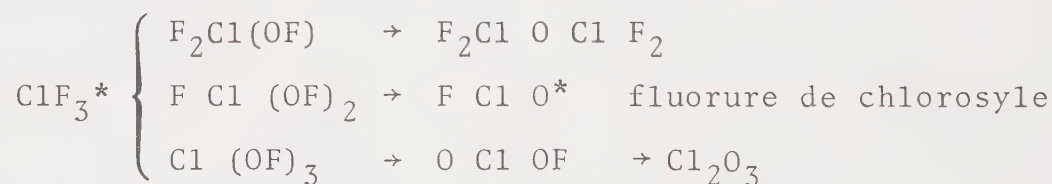
Les différents composés sont classés à degré d'oxydation du chlore constant ; le sens général et arbitraire est le passage des fluorures de chlore aux oxydes de chlore. Dans ces tableaux, ne figurent pas les radicaux ou molécules récemment découverts, tels par exemple :



Valence 1 du chlore

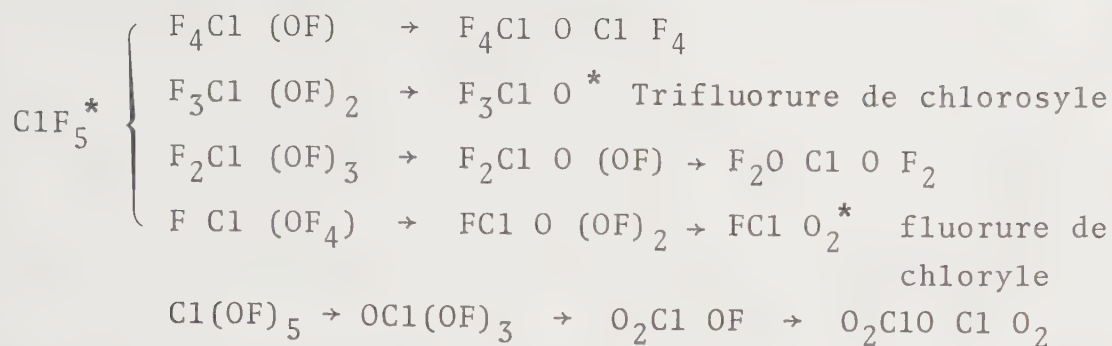


Valence 3 du chlore $(-n \text{ F}_2\text{O})$

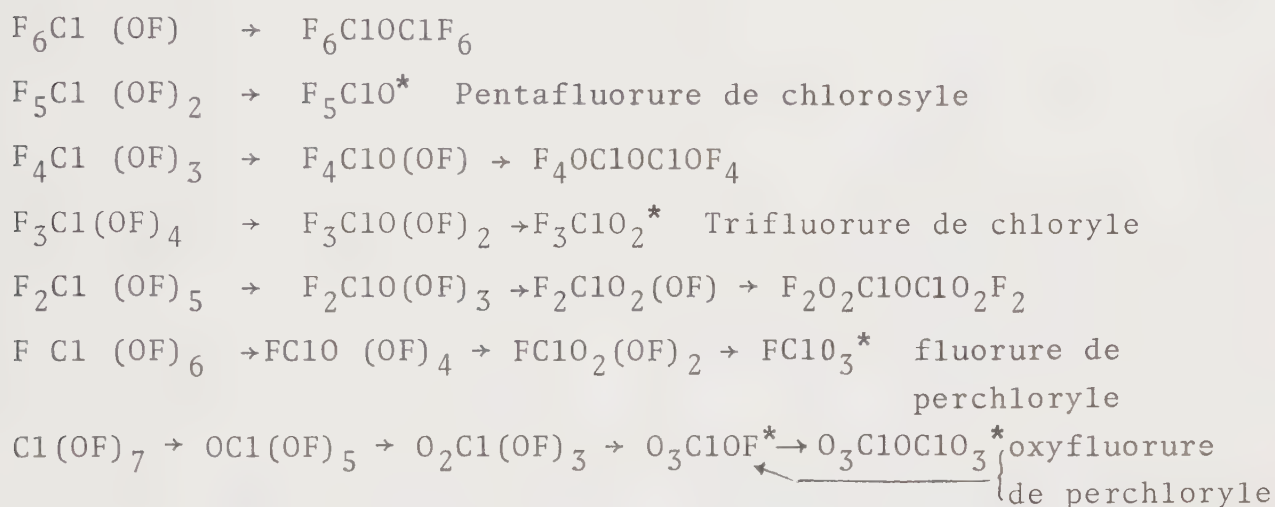


* Composés connus.

Valence 5 du chlore (-n F₂O)



Valence 7 du chlore (-n F₂O)



b) Calcul des enthalpies de formation des composés intermédiaires - Prévision de stabilité

En regard des valeurs précédentes, il est possible de dégager quelques remarques :

1 - Le fluor a une fonction stabilisatrice dans les molécules comportant un ou plusieurs atomes d'oxygène.

2 - Le remplacement de 2 fluors par un oxygène diminue de 24 à 27 kcal. la chaleur de formation d'un composé par rapport à son homologue fluoré.

3 - L'addition d'un atome d'oxygène diminue de 2,5 à 3 kcal./mole l'enthalpie de formation par rapport à un composé homologue à chlore et fluor constant.

* Composés connus.

4 - Le remplacement d'un fluor par le groupe (OF) doit diminuer d'environ 25 kcal. la chaleur de formation du composé par rapport au composé fluoré correspondant.

La chaleur de formation de ClOF étant prise égale à $\Delta H^\circ_f = + 12 \text{ kcal./mole}$ ($\Delta H^\circ_f \text{ Cl}_2\text{O} = + 19,2$, $\Delta H^\circ_f \text{ F}_2\text{O} = - 5,2$).

b.1 - Composés ne comportant que des groupements (F) ou (OF) autour du chlore

En utilisant les valeurs précédentes (chap. 3.3) on trouve pour la série des composés $\text{F}_{n-1}\text{Cl (OF)}$:

$$\Delta H^\circ_f \text{ ClOF} \rightarrow + 12 \text{ kcal./mole} \quad (1)$$

$$\text{" } \text{F}_2\text{Cl(OF)} \rightarrow - 12 \quad \text{"} \quad (2)$$

$$\text{" } \text{F}_4\text{Cl(OF)} \rightarrow - 34 \quad \text{"} \quad (3)$$

$$\text{" } \text{F}_6\text{Cl(OF)} \rightarrow - 50 \quad \text{"} \quad (4)$$

pour les composés $\text{F}_{n-2} \text{Cl(OF)}_2$

$$\Delta H^\circ_f \text{ FC1(OF)}_2 \rightarrow + 12 \text{ kcal./mole} \quad (5)$$

$$\text{" } \text{F}_3\text{Cl(OF)}_2 \rightarrow - 9 \quad \text{"} \quad (6)$$

$$\text{" } \text{F}_5\text{Cl(OF)}_2 \rightarrow - 25 \quad \text{"} \quad (7)$$

pour les composés $\text{F}_{n-3} \text{Cl(OF)}_3$

$$\Delta H^\circ_f \text{ Cl(OF)}_3 \rightarrow + 35 \text{ kcal./mole} \quad (8)$$

$$\text{" } \text{F}_2\text{Cl(OF)}_3 \rightarrow + 15 \quad \text{"} \quad (9)$$

$$\text{" } \text{F}_4\text{Cl(OF)}_3 \rightarrow 0 \quad \text{"} \quad (10)$$

pour les composés $\text{F}_{n-4} \text{Cl(OF)}_4$

$$\Delta H^\circ_f \text{ FC1(OF)}_4 \rightarrow + 40 \text{ kcal./mole} \quad (11)$$

$$\text{" } \text{F}_3\text{Cl(OF)}_4 \rightarrow + 25 \quad \text{"} \quad (12)$$

Pour les autres composés, on obtient:

$$\Delta H_f^\circ \quad \text{Cl(OF)}_5 = + 65 \text{ kcal./mole} \quad (13)$$

$$\text{"} \quad \text{F}_2\text{Cl(OF)}_5 = + 50 \quad \text{"} \quad (14)$$

$$\text{"} \quad \text{FC1(OF)}_6 = + 75 \quad \text{"} \quad (15)$$

$$\text{"} \quad \text{Cl(OF)}_7 = + 100 \quad \text{"} \quad (16)$$

$$\text{"} \quad \text{O}_3\text{ClOF} = + 20 \quad \text{"} \quad (17)$$

Pour qu'un composé de cette série soit possible et stable, il doit répondre au moins à deux critères :

- que son enthalpie de formation soit exothermique
- que le degré de coordination du chlore soit inférieur à 7 (pas plus de 5 liaisons distinctes du chlore avec des fluors ou des groupements (FO)).

On trouve 3 composés entrant dans cette catégorie ((2) (3) et (6)). A la rigueur, on peut admettre, à l'image des oxydes de chlore que certains composés dont l'enthalpie de formation est légèrement endothermique, puissent être synthétisés ((1) (5) et (9)).

b.2 - Composés comportant des groupements (O) et (OF) autour du chlore. Composés de formule générale $\text{OC1F}_x\text{(OF)}_y$

$$\Delta H_f^\circ \quad \text{OC1 OF} \rightarrow + 14 \text{ kcal./mole} \quad (18)$$

$$\text{"} \quad \text{OC1F}_2\text{OF} \rightarrow - 10 \quad \text{"} \quad (19)$$

$$\text{"} \quad \text{OC1F}_4\text{OF} \rightarrow - 33 \quad \text{"} \quad (20)$$

$$\text{"} \quad \text{OC1F(OF)}_2 \rightarrow + 15 \quad \text{"} \quad (21)$$

$$\text{"} \quad \text{OC1F}_3\text{(OF)}_2 \rightarrow - 8 \quad \text{"} \quad (22)$$

$$\text{"} \quad \text{OC1(OF)}_3 \rightarrow + 40 \quad \text{"} \quad (23)$$

$$\text{"} \quad \text{OC1F}_2\text{(OF)}_3 \rightarrow + 17 \quad \text{"} \quad (24)$$

$$\text{"} \quad \text{OC1F(OF)}_4 \rightarrow + 40 \quad \text{"} \quad (25)$$

$$\text{"} \quad \text{OC1(OF)}_5 \rightarrow + 65 \quad \text{"} \quad (26)$$

Composés de formule générale $\text{O}_2\text{ClF}_x\text{(OF)}_y$:

$$\Delta H_f^\circ \quad \text{O}_2\text{Cl (OF)} \rightarrow + 17 \text{ kcal./mole} \quad (27)$$

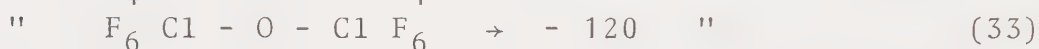
$$\text{"} \quad \text{O}_2\text{ClF}_2\text{(OF)} \rightarrow - 7 \quad \text{"} \quad (28)$$

$$\text{"} \quad \text{O}_2\text{ClF (OF)}_2 \rightarrow + 40 \quad \text{"} \quad (29)$$

$$\text{"} \quad \text{O}_2\text{Cl(OF)}_3 \rightarrow + 70 \quad \text{"} \quad (30)$$

Le fait d'avoir au moins un atome d'oxygène autour du chlore (deux liaisons) permet d'envisager certaines préparations et en plus des quatre premiers composés dont l'enthalpie de formation paraît être franchement exothermique ((19) (20) (22) et (28)) on peut ajouter les quatre composés à enthalpie légèrement endothermique ((18) (21) (24) et (27)).

b.3 - Composés possédant une fonction oxyde interne :



Là aussi, il convient de rester prudent sur l'interprétation des résultats car les oxydes de chlore possèdent en général une fonction oxyde interne très instable (sauf Cl_2O_7) ; il semble donc que ces composés soient aussi instables bien que les fluors doivent apporter un effet stabilisant sur la molécule.

Remarques au sujet des fluorures à fonction oxyde interne

Dans ces composés on peut envisager de substituer un à un les fluors par des radicaux (OF). On obtiendrait ainsi des composés dont certains ont encore une enthalpie de formation exothermique tels :

α - Chlore trivalent

$F_2\text{ClO Cl} F_2$ donne 4 composés dont le premier $F_2\text{ClO Cl}_{\text{OF}}^F$ a une enthalpie de formation à partir des éléments exothermique.

β - Chlore pentavalent

$F_4\text{ClO Cl} F_4$ donne 8 composés dont les trois premiers possèdent une enthalpie de formation exothermique :

Ce sont :



γ - Chlore heptavalent

Pour les mêmes raisons que pour ClF_7 , il paraît logique (encombrement stérique trop important) qu'aucun composé soit possible.

Pour les composés du Cl^{3+} et Cl^{5+} s'ils existent, on peut envisager la présence d'isomères.

c) Préparation des composés

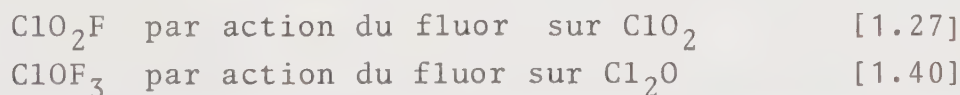
Le passage entre les fluorures et les oxydes de chlore peut se faire par trois voies différentes :

- . par fluoration
- . par fluoroxydation
- . par oxydation.

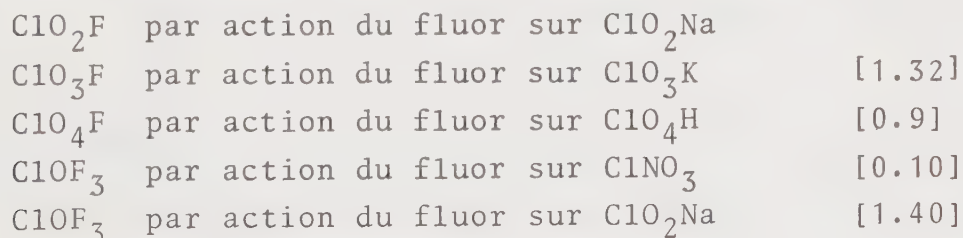
Tous les composés actuellement connus sont préparés par l'une ou (et) l'autre de ces méthodes. On arrive généralement à des composés stables ne possédant pas de fonction fluoroxyle.

Méthode de fluoration

Les préparations les plus classiques utilisent la fluoration des oxydes de chlore. Citons par exemple :



et les réactions dérivées avec accroissement du degré d'oxydation.



Ces méthodes utilisent soit du fluor activé par chauffage ou excitation lumineuse (U.V.) soit par déplacement de l'équilibre par formation d'un composé plus stable (NaF , KF , HF ...).

Les réactions sont souvent complètes et non spécifiques ; plusieurs composés peuvent se former. Citons le cas de la fabrication de ClO_4F par action du ClF_3 sur ClO_4K anhydre ;

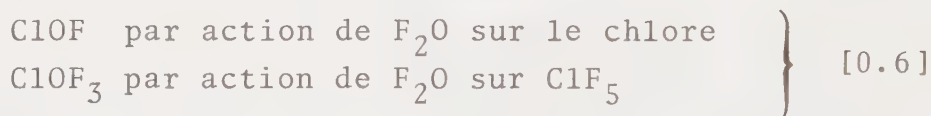
suivant la température de réaction, il se forme toujours un mélange en proportions variables de ClO_3F (stable) et ClO_4F (instable) avec tendance de celui-ci de se décomposer rapidement en ClO_3F et ClO_2F .

Méthode de fluoroxydation

Cette préparation a été moins utilisée que la précédente. Deux agents sont employés :



Il y a augmentation du degré d'oxydation et formation de composés d'addition, citons :



Méthode d'oxydation

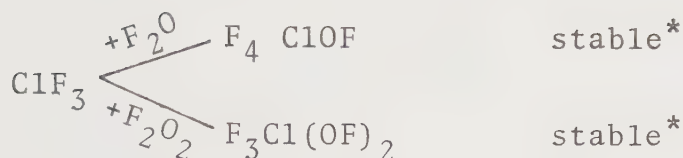
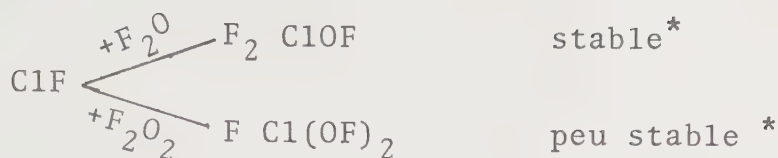
L'oxydation ménagée par O_2 ou O_3 des composés chloro et oxychlorofluorés n'a pas été utilisée à notre connaissance mais il est évident qu'elle reste possible. Le fait doit provenir de ce que l'oxygène a, dans l'échelle Pauling, une électroaffinité très voisine du chlore ($\text{O}_2 = 3,5 - \text{Cl}_2 = 3,0$) d'où une faible possibilité d'entrer en combinaison.

Pour obtenir des composés à fonction fluoroxyde, il semble nécessaire d'utiliser des agents tels F_2O bien qu'il soit difficile à activer, mais la découverte d'autres agents fluoroxydants [3.35 à 3.37] stables dans le fluor liquide, tels :

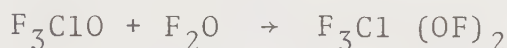


doit permettre certaines préparations délicates (composés peu stables). Notons que F_2O est un agent mixte de fluoration et fluoxydation.

Exemples de préparation



La réaction de préparation à partir d'un composé oxychloro-fluoré selon l'équation inverse est pratiquement impossible, telle :



$$\Delta H_{\text{réaction}} \approx + 30 \text{ kcal./mole}$$

C'est la réaction de défluoroxydation que l'on observe. Si l'on passe par le stade intermédiaire $\text{F}_3\text{Cl(OF)}_2$ on aboutit irrémédiablement à F_3ClO .

Préparation des fluorures de chlore "oxyde interne" par défluoroxydation



$$\Delta H_{\text{réaction}} \approx - 10 \text{ kcal./mole}$$

de même pour la formation de son homologue



$$\Delta H \approx - 15 \text{ kcal./mole}$$

La réaction inverse étant naturellement plus difficile.

* Dans la mesure uniquement que leur enthalpie de formation soit négative, toute autre considération mise à part.

3.6 - Discussion

La détermination des enthalpies de formation des composés chloro et oxychlorofluorés stables permet le calcul par extrapolation simple de leurs homologues supérieurs.

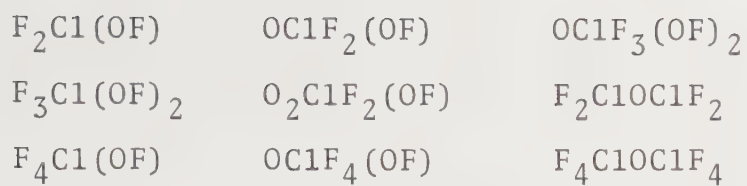
Dans la première série, les composés chlorofluorés, il est probable que ClF_7 n'existe pas. Toutes les tentatives faites pour le synthétiser ont échoué il paraît en être de même des composés du chlore ayant sept liaisons distinctes. Dès le remplacement de deux fluors par un oxygène, bien que l'exothermicité de la réaction diminue, il y a davantage de chance que le composé puisse se faire tels : OClF_3 et peut-être OClF_5 . Ceci est une règle plus générale avec ce type de composés : la stabilité diminue mais les possibilités de synthèse augmentent. Citons encore O_2ClF , O_3ClF dont les propriétés fluorantes sont plus faibles que les fluorures correspondants (ClF_3 et ClF_5).

Notons que pour deux de ces composés (comportant des groupements fluoroxydes) $\text{FCl}(\text{OF})_2$ et $\text{F}_3\text{Cl}(\text{OF})_2$ il est également possible d'envisager leur fabrication. Ces composés peuvent donner naissance ainsi que $\text{F}_5\text{Cl}(\text{OF})_2$ par défluoroxydation à des composés (O, Cl, F) peu stables tels OClF , OClF_3 et OClF_5 avec élimination de F_2O , toutes ces réactions étant endothermiques. Par conséquent il doit être possible par réaction inverse de les fabriquer, du moins pour $\text{FCl}(\text{OF})_2$ et $\text{F}_3\text{Cl}(\text{OF})_2$ à partir des composés (F_2O et OClF et OClF_3) en choisissant convenablement la pression et la température ou bien à partir de ClF (ou ClF_3) + F_2O_2 . L'oxydation directe de ClF_3 ou ClF_5 n'étant pas envisageable (la liaison Cl-F étant plus solide que la liaison Cl-O-F).

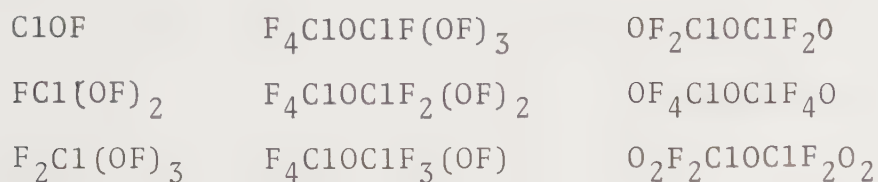
Pour les composés F_2ClO Cl F_2 et F_4ClO Cl F_4 la réaction de défluoroxydation de $\text{F}_2\text{Cl}(\text{OF})$ et $\text{F}_4\text{Cl}(\text{OF})$ semble possible (exothermique).

Enfin, il paraît logique que O_3ClOF , le seul composé connu comportant une liaison ClOF , provienne de la défluoroxydation de son composé homologie hypothétique : $\text{Cl}(\text{OF})_7$.

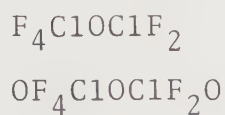
A la lueur de tous ces résultats et calculs,,on remarque donc la possibilité de faire la synthèse de quelques composés qui sont :



et peut-être :



ou des composés mixtes :



4 - ANNEXES

4.1 - Corrections parasites : (chaleurs de combustion)

Tableau synoptique des études et mesures annexes.

	ClF	ClF ₃	ClF ₅	ClO ₂ F	ClO ₃ F	ClOF ₃	HF	HCl	H ₂ O
Polymérisation	-	x	-	-	-	-	x	-	-
Mélange	-	-	-	-	-	-	x — x x — x	-	-
Détente	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Adsorption Désorption	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Décomposition thermique	x	x	x	x	x	x	-	-	-
Stabilité dans hydrogène	x	x	x	x	x	x	-	-	-
Corrosion	x	x	xx	x	x	x	x	x	-

Tableau 4.1

4.1.1 - Corrections dues à la polymérisation

Le fait d'opérer à une température voisine ou supérieure à 100°C élimine pratiquement tous les risques d'une réaction parasite de cet ordre dans la phase gazeuse.

a - Réactifs :

ClF : Aucune association signalée.

ClF₃ : Il existe une dimérisation très importante à basse température qui persiste jusqu'à des températures relativement élevées dans le gaz. Pour ce phénomène, on dispose de données relativement sûres [3.26] corroborées et complétées par la suite par des travaux récents effectués au laboratoire [2.4 et 4.1].

La constante d'équilibre de la réaction



est évaluée par extrapolation à : $K \approx 100$ (graphique 4.1) ce qui donne environ 1 % de dimères dans la phase vapeur, soit pour la combustion de 1 mole de ClF₃ une correction de 3.10^{-2} kcal./mole, quantité relativement négligeable.

ClF₅ : Aucune association importante dans la phase gazeuse n'est signalée, de même pour les composés oxychlorofluorés ClO₂F, ClOF₃ et ClOF₃

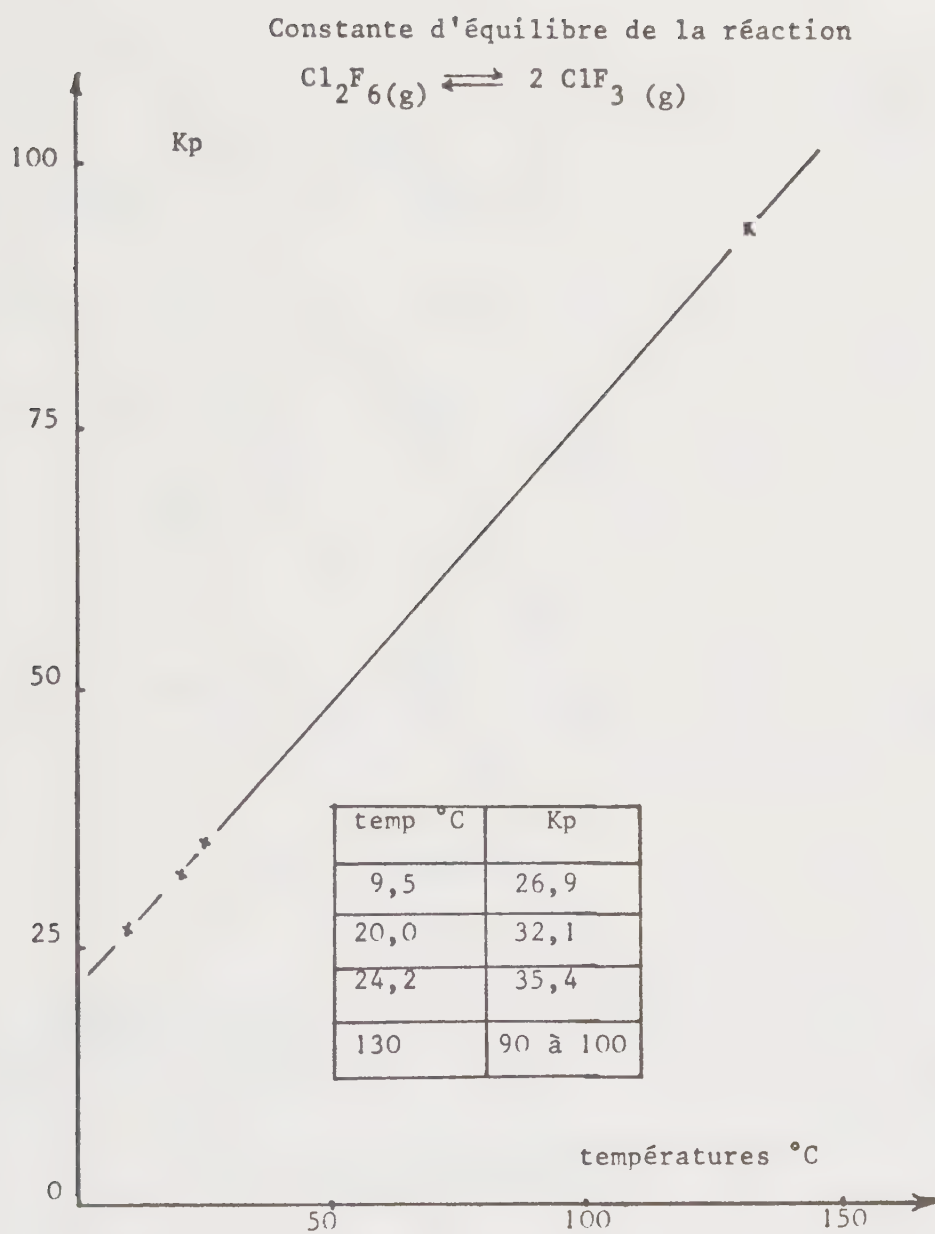
b - Produits de la combustion

Pour les produits de la combustion, le problème est plus complexe. On distingue deux cas suivant qu'il y a ou non présence de H₂O.

Combustion des composés chlorofluorés (ClF, ClF₃ et ClF₅)

L'apparition d'une quantité croissante de HF en phase vapeur modifie profondément l'état final dans la bombe, en effet, HF a une forte tendance à se polymériser [4.2 à 4.8].

On définit un domaine de pression pour une température donnée dans lequel le facteur d'association de HF est compris entre 1 et 1,01 ce qui correspond à 1 % maximum de molécules d'HF polymérisées [3.32, 3.33 et 4.9].



Graphique 4.1

Association de HF

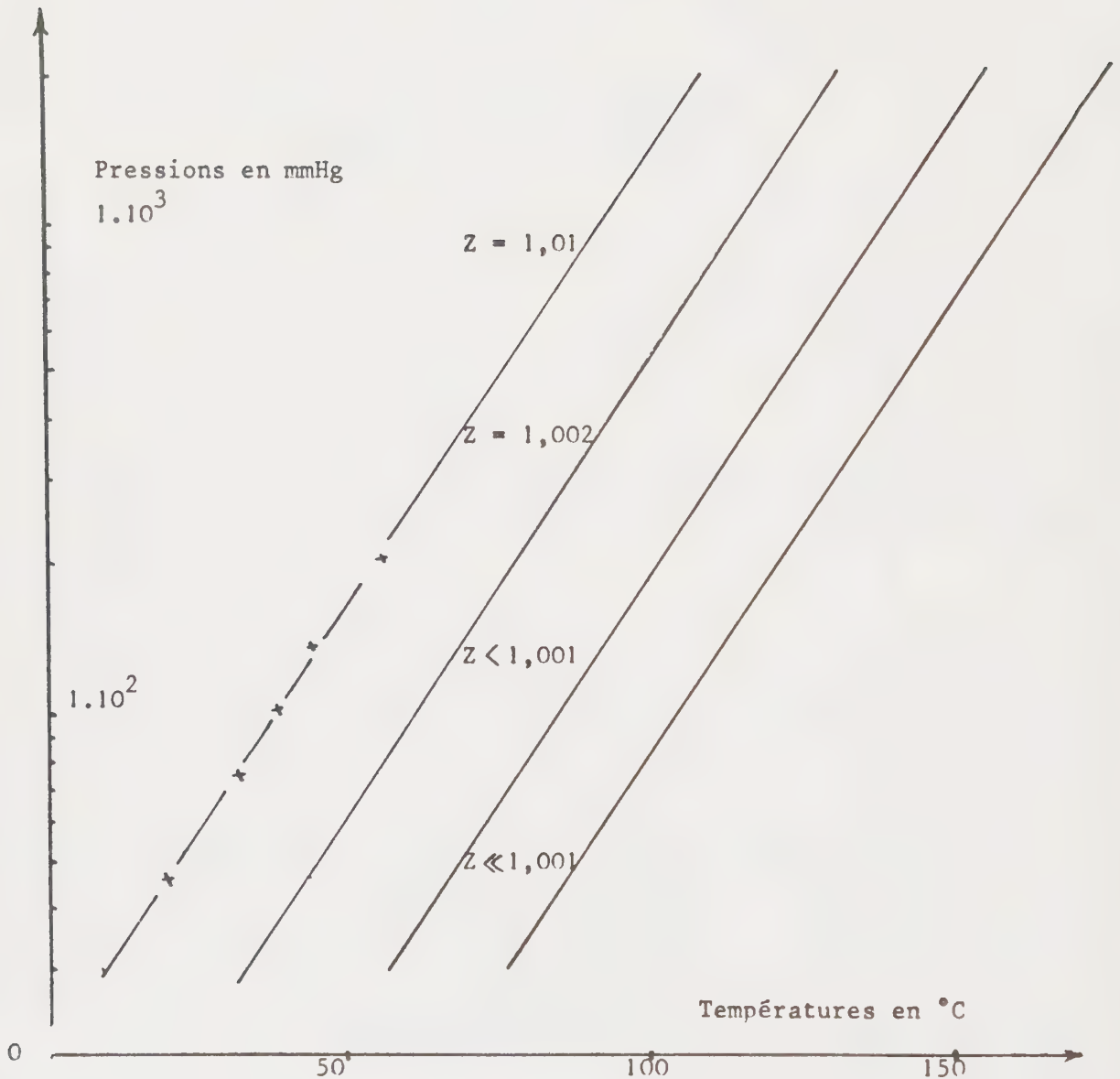


Figure 4.2

Le facteur d'association étant le rapport entre le nombre réel de monomères HF et le nombre apparent de molécules calculé à partir du produit P.V. (en supposant applicable la loi des gaz parfaits).

Par extrapolation de cette zone de "polymérisation négligeable" jusqu'à la température du calorimètre (graph. 4.2) on en déduit que jusqu'à une pression de 5 000 mHg cette association reste inférieure à 1 %.

Même pour ClF_5 ce facteur d'association de 1 % reste trop grand, ainsi, en partant de la valeur maximale de la pression d'HF dans la bombe de 1,002, c'est-à-dire qu'il correspond à une correction de ΔH de combustion de $0,01 < \Delta H < 0,02/\text{mole HF}$, soit pour ClF_5 entre 0,05 et 0,1 kcal.

Toutes ces hypothèses sont faites en admettant qu'il se forme seulement $(\text{HF})_6$, que les autres composants de la phase vapeur ($\text{H}_{2\text{excès}}$ et HCl) n'influent pas sur le facteur d'association et que les résultats obtenus jusqu'à 56°C sont extrapolables à 200°C .

Dans le cas de ClF_3 et surtout de ClF le facteur d'association pour HF est beaucoup plus petit qu'avec ClF_5 . En effet, les pressions d'HF calculables d'après la réaction et le volume du calorimètre sont respectivement de 700 et 300 mmHg, ce qui donne un facteur d'association $< 1,001$ et $\ll 1,001$ soit une correction négligeable et inférieure dans les 2 cas à $1 \cdot 10^{-2}$ calorie sur la chaleur de combustion.

Combustion des composés oxychlorofluorés

Avec ces composés, nous obtenons une phase vapeur à l'état final comprenant :

$$\left[\begin{array}{l} \text{H}_2 \text{ en excès} \\ \text{HF, HCl, et H}_2\text{O} \end{array} \right]$$

La température expérimentale et les masses de réactifs sont choisies de telles manières qu'il n'y ait pas de condensation à l'intérieur de la bombe.

Ce cas a nécessité une étude spéciale et une modification de l'appareillage (voir paragraphe 4.3).

4.1.2 - Chaleur du mélange, détente et adsorption des gaz [4.10]

a - Introduction

Lors des études sur les chaleurs de combustion de composés renfermant F, Cl et O dans l'hydrogène, il se forme H_2O , HCl et HF

en proportions variables. Le calcul des enthalpies de combustion puis des enthalpies de formation de ces composés fait intervenir des corrections de la chaleur de mélange des différents constituants de la phase gazeuse selon leurs proportions respectives.

Aucune valeur n'ayant pu être trouvée dans la bibliographie, nous avons procédé à cette étude. Le seul point de départ est que HCl et H₂O forme un azéotrope dont la composition dépend de la pression et de la température. Nous avons mesuré les énergies de mélanges à trois températures (101, 135 et 176°C) afférentes au domaine de température des expériences de combustion avec des concentrations en eau variables compte tenu des formules chimiques des composés oxychloro-fluorés (tableau 4.2).

b - Méthode expérimentale

Les chaleurs de mélange de :

HCl + HF dans H₂O

HCl pur dans H₂O

ont été mesurées pour les températures de 1,01, 135 et 176°C, avec des rapports HCl + HF/H₂O et HCl pur/H₂O variables compris entre 0 et 4 (tableau 4.2).

	HCl	HF	H ₂ O	Combustion
ClOF	1	1	1	-
ClO ₂ F	1	1	2	95°C
ClO ₃ F	1	1	3	176°C et 116°C
ClO ₄ F	1	1	4	-
ClOF ₃	1	3	1	80°C

Tableau 4.2

Les effets thermiques évolués au cours de ces réactions étant très faibles la technique de mesure en bombe, a dû être modifiée (paragraphe 4.3).

c - Résultats expérimentaux

L'ensemble des mesures calorimétriques est représenté sur les graphiques 4.3.

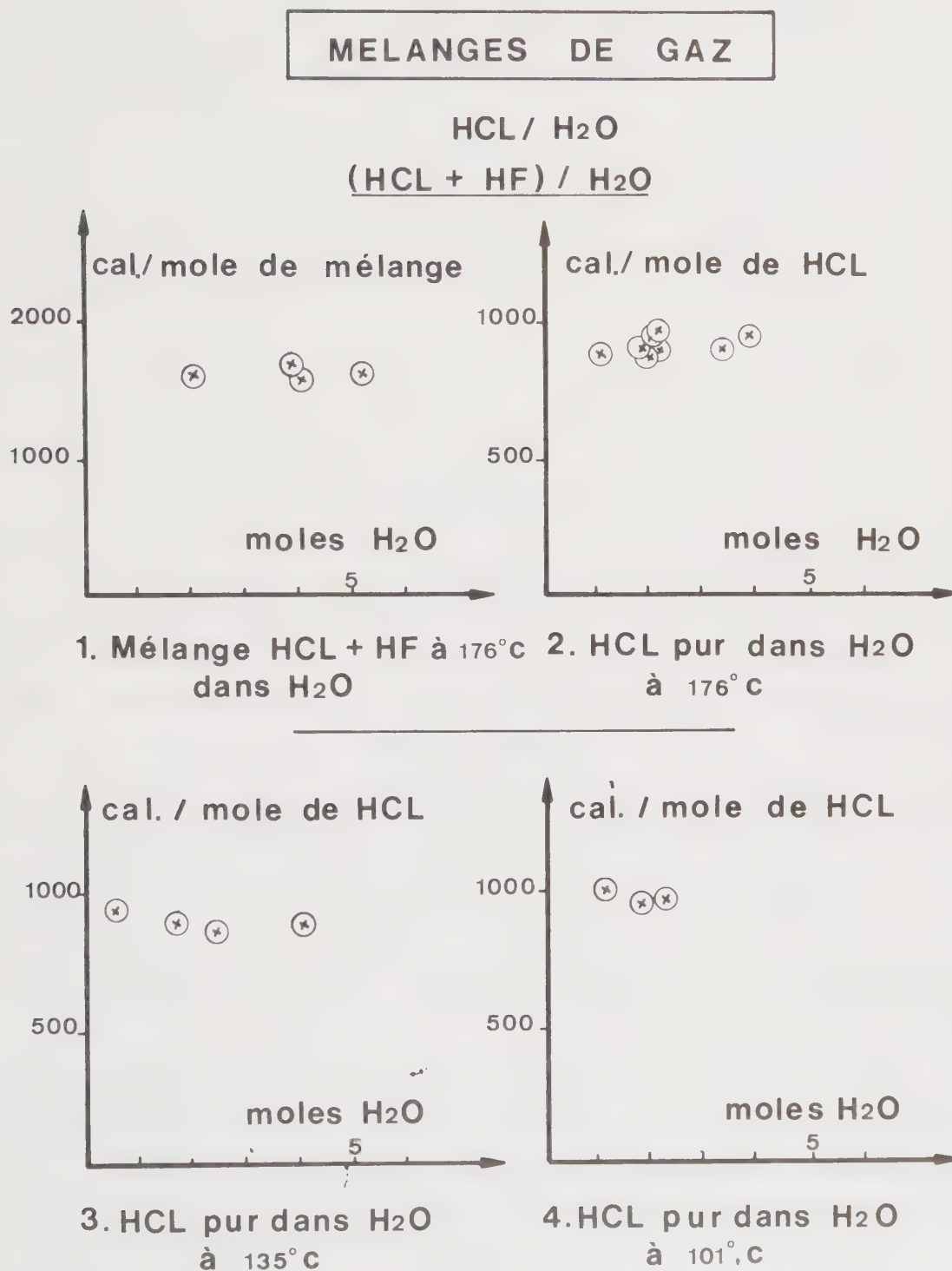


Figure 4.3

De plus il est nécessaire de mesurer les chaleurs de mélange et détente des composés seuls dans la bombe (tableau 4.3), par différence on obtient les chaleurs de mélange des gaz (double détente).

Température Nature	101°C	135°C	176°C en kcal./mole
Détente H ₂ O	-50 à -100	-50 à -100	-50 à -100
Détente hydracide	+ 1 000	+ 1 000	+ 1 000
Mélange hydracide /H ₂ O	nulle à ± 50	nulle à ± 50	nulle à ± 50
Double détente	+ 990	+ 920	+ 940
Mélange hydracide (HF+HCl)	-	-	nulle à ± 50

Tableau 4.3

Résultats comparés sur les chaleurs de mélange

D'après l'ensemble des résultats, on peut faire les remarques suivantes :

- . Une faible variation éventuelle de la chaleur de double détente en fonction de la température.
- . Une chaleur légèrement plus basse avec un mélange HCl+HF.
- . Un phénomène exothermique pour la détente de HCl.
- . Un phénomène endothermique pour la détente de H₂O.
- . Un phénomène exothermique pour la détente de (HCl+HF).
- . Une valeur de la chaleur de double détente égale à la somme algébrique des détente des gaz supposés seuls dans la bombe.

Pour expliquer les valeurs obtenues lors des expériences on admet qu'il puisse se passer en même temps, simultanément ou partiellement les effets suivants au sein de la bombe :

- . Une détente endothermique quand le volume croît.
- . Une chaleur de mélange endo ou exothermique entre H₂O, HCl et HF.

- . Une chaleur différentielle d'adsorption sur les parois (exothermique).
- . Une corrosion de la paroi (exothermique).
- . Une chaleur de dépolymérisation des réactifs (endothermique).

d) - Evaluation séparée de chacun de ces phénomènes

Calcul des chaleurs de détente et de mélange

Afin de simplifier les calculs on utilise les équations thermodynamiques pour un phénomène irréversible se produisant adiabatiquement. On suppose de plus que HCl et H₂O se comportent comme des gaz parfaits (pressions relatives faibles) et que Cv varie peu avec la température.

$$(1) \quad dU = C_v dt \quad \text{ou} \quad \Delta U = C_v (T_2 - T_1)$$

$$(2) \quad \Delta U = Q - w$$

mais $Q = 0$ car le phénomène est adiabatique, seul reste le travail de la pression irréversible.

$$(3) \quad P_2(V_2 - V_1) = P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} \right)$$

en égalant les équations (1) et (3) et pour un mole de gaz.

$$(4) \quad C_v (T_2 - T_1) = -R \left(T_2 - T_1 \frac{P_2}{P_1} \right)$$

Par l'équation (4) on peut calculer T_2 et la quantité de chaleur correspondante.

Les valeurs calculables pour 1.10^{-3} mole sont :

	101°C		135°C		176°C	
	Δt	cal.	Δt	cal.	Δt	cal.
H ₂ O	-13	-0,08	-14	-0,09	-16	-0,10
XH	-91	-0,45	-100	-0,50	-110	-0,55

Tableau 4.4

Soit pour les chaleurs de détente respectives :
de - 80 à -100 cal./mole pour H_2O
de -450 à -500 cal./mole pour XH

Evaluation des phénomènes de surface

Les bases de calcul seront :

Surface interne du grand volume = $0,05 \text{ m}^2$ max.

Surface interne du petit volume = $0,01 \text{ m}^2$ max.

La pression baisse au $\frac{1}{6}$ pour HX et $5/6$ pour H_2O .

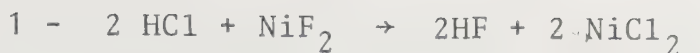
Dans les conditions expérimentales, les pressions de H_2O (20 mmHg) de HF et HCl (100 mmHg) sont faibles devant les pressions maximales de tension de vapeur même à 100°C . $P_0 H_2O = 760 \text{ mmHg}$, $P_0 HF \approx 8\,500 \text{ mmHg}$, $P_0 HCl \approx 100 \text{ atm.}$) les pressions relatives correspondantes P/P_0 seront donc faibles. On peut considérer que dans ce cas les chaleurs d'adsorption varient beaucoup dans l'intervalle de pression. De plus, le plateau de l'isotherme n'étant pas atteint (recouvrement plus faible que la monocouche) ces chaleurs peuvent varier entre 1 000 et 5 000 cal./mole suivant le taux de recouvrement et la pression totale lors de l'apparition des produits de la réaction dans la bombe.

Par conséquent, l'effet de surface au cours de la détente doit être plus important que l'effet de la pression ; on observe donc un effet exothermique (sauf pour H_2O qui ne paraît pas être mieux adsorbé que les XH).

La corrosion interne

Avant d'effectuer une série de manipulations, il est nécessaire de débarrasser les parois de la bombe de toutes traces de fluorures. En effet, HCl déplace le fluor des fluorures avec mise en liberté de HF (mis en évidence par analyse par microsublimation [4.11]). Il s'agit donc de saturer par envois successifs, entrecoupés de long dégazages, les parois de la bombe par HCl anhydre jusqu'à disparition d'HF dans la phase gazeuse même après des temps de contact importants et à une température supérieure à celle de l'expérience (185°C environ).

Le monel étant constitué principalement de nickel et de cuivre, les réactions sont :



$$\Delta H^\circ_{298} = -2,7 \text{ kcal./mole}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -2,5 \text{ kcal./mole}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = -8,5 \text{ kcal./mole}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -6,4 \text{ kcal./mole}$$

Au cas où la bombe serait mal prétraitée (corrosion persistante) il y aurait lieu d'effectuer une correction de cet effet, or après avoir convenablement traité la bombe, aucune trace de HF n'apparaît à l'analyse lors d'une introduction de HCl, on en déduit donc que la bombe est correctement conditionnée et que cette correction est nulle.

La polymérisation

Ce problème est plus facile, en effet :

H₂O n'est pas polymérisé

HCl aucune polymérisation n'est citée

HF la polymérisation existe mais elle est extrêmement faible et dans le cas présent, elle serait endothermique.

La contribution de cet effet est très faible car il ne peut y avoir que très peu de HF en phase vapeur (chaleur de mélange de (HCl + HF) dans H₂O). La pression de HF est peu importante d'où un taux de dépolymérisation variant peu au cours de la détente [4.2].

Conclusion

On observe lors du mélange HCl/H₂O et H₂O/HCl + HF une chaleur fortement exothermique correspondant probablement à l'adsorption de HX sur les parois de la bombe.

Pour les corrections lors des combustions des composés ClO_nF, il faut considérer le bilan calorifique entre :

- ClO_nF ou ClF_n qui se désorbe (combustion)
- HCl et HF qui s'adsorbent (produits de la combustion).

C'est-à-dire faire le bilan entre ce qui disparaît (chaleur de disparition du mélange avant combustion) et de ce qui apparaît (chaleur d'apparition du mélange après combustion).

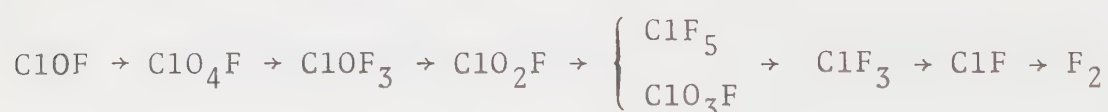
Le tableau 4.5 rassemble les valeurs des corrections à effectuer sur les chaleurs de combustion des différents composés.

Composé	"Chaleur d'apparition". cal./mélange	"Chaleur de disparition" Cal./composition	Correction sur ΔH combustion cal./mole (+)
ClF	1 600	1 500 à 1 550	50
ClF_3	3 200	200	3 000
ClF_5	4 800	300	4 500
ClO_2F	1 600	1 550 à 1 600	0
ClO_3F	1 600	1 050 à 1 100	500
ClOF_3	3 200	2 900 à 2 950	250

Tableau 4.5

4.1.3 - Décomposition thermique [4.12]

La décomposition thermique de ces différents composés dépend en général de la nature des parois du récipient qui les contient. Le fait d'utiliser la plupart du temps des récipients en nickel ou monel s'ils résistent particulièrement bien à ces agents corrosifs, n'en catalysent pas moins leurs décompositions. Néanmoins, on peut classer ces composés par ordre croissant de stabilité, selon :



La décomposition des composés oxychlorofluorés passe généralement par ClO_2F et aboutit invariablement à $\text{ClF} + n\text{O}_2$.

Pour les chlorofluorés, le stade ultime est $\text{ClF} + n\text{F}_2$.

Les températures expérimentales sont choisies de telle manière que le taux de décomposition soit négligeable et par exemple inférieur à 0,1 % en 1 h.

4.1.4 - Stabilité des composés en présence d'hydrogène

Au cours de nos mesures de chaleur de combustion, il a été observé que la stabilité de ces composés mélangés à l'hydrogène croissait dans l'ordre suivant :



Pour les trois premiers, la réaction avec H_2 est toujours explosive et instantanée alors que pour ClF_5 l'amorçage électrique est parfois nécessaire [4.9].

Pour ClO_2F , la combustion complète n'est possible que dans des conditions bien particulières de pression, de température et de proportion [3.32].

Quand à ClO_3F dans un appareil parfaitement propre le mélange avec l'hydrogène, même à 180°C , est parfaitement stable, et il est alors nécessaire d'amorcer électriquement la réaction [3.33].

4.2 - Constantes thermodynamiques

Masses moléculaires des composés :

ClF	=	54,45
ClF_3	=	92,45
ClF_5	=	130,45
OClF	=	70,45
O_2ClF	=	86,45
O_3ClF	=	102,45
O_3ClOF	=	118,45
OClF_3	=	108,45
O_2ClF_3	=	124,45
HF	=	20,00
HCl	=	36,46
H_2O	=	18,01
H_2	=	2,01
O_2	=	32,00

Chaleurs spécifiques :

	C_p cal./mole	C_V cal./mole
HF	6,961	4,971
HCl	7,077	5,055
H ₂	6,858	4,884
H ₂ O	8,025	6,125
ClF	7,67	5,68
ClF ₃	15,55	13,56
ClF ₅	23,14	21,15
O ₂ ClF	14*	12
O ₃ ClF	15,52	13,53
OC1F ₃	18*	16

Enthalpie de formation :

ΔH_f° 298	HF	= -64,8	kcal./mole
"	HCl	= -22,06	"
"	H ₂ O	= -57,80	"

autres constantes :

R = 1,987	en unité litre-atmosphère
J = 4,184	joules internationaux

4.3 - Appareillage et annexes

Pour ces études particulièrement difficiles compte tenu principalement de la nature des réactifs, il a été nécessaire de développer une technologie bien particulière depuis les appareils de mesure jusqu'aux plus petits détails des rampes à vide ou des

* Ces valeurs sont obtenues par extrapolation graphique.

circuits de piégeage, pompage et destruction des composés. Sans vouloir s'étendre sur cette partie importante de l'étude, on donnera malgré tout les points originaux relatifs aux deux types de calorimètres que nous avons construit et mis au point.

4.3.1 - Les bombes calorimétriques

Les bombes ont été construites en matériaux spéciaux résistant particulièrement bien, même à 200°C, aux composés oxychlorofluorés les plus agressifs.

Afin de définir la bombe la mieux adaptée, nous avons réalisé au cours du temps, différents modèles pour aboutir à un type très évolué convenant bien à ces études (tableau 4.5) [3.32, 3.33, 4.9, 4.13 à 4.17].

Chronologie	Type de sonde détection	Thermostat	Sensibilité base 100	Agitation	Température util. max. °C	Amorçage électrique	Nb. de compartiments	Nb
1	P _T 100 (x 1)	eau	100	avec	40/50	H.F.	1	530
2	P _T 100 (x1)	huile	100	sans	170	sans	2	450
3	P _T 100 (x4)	huile	400	pompe de circul.	170	sans	2	450
4	P _T 100 (x16)	huile	400	"	170	sans	2	450
5	P _T 100 (x16)	air	400	néant	220	H.F.	2	350
6	Ni 500 (x1)	air	2 000	néant	220	H.F.	2	350
7	Ni 500 (x2) différ.	air	5 000	néant	220	H.F.	2	

Tableau 4.5

Le modèle définitif, réalisé en alliage de nickel, est à deux compartiments concentriques (l'un dans l'autre) ; il comporte un système d'allumage par étincelle électrique de haute fréquence (figure 4.4).

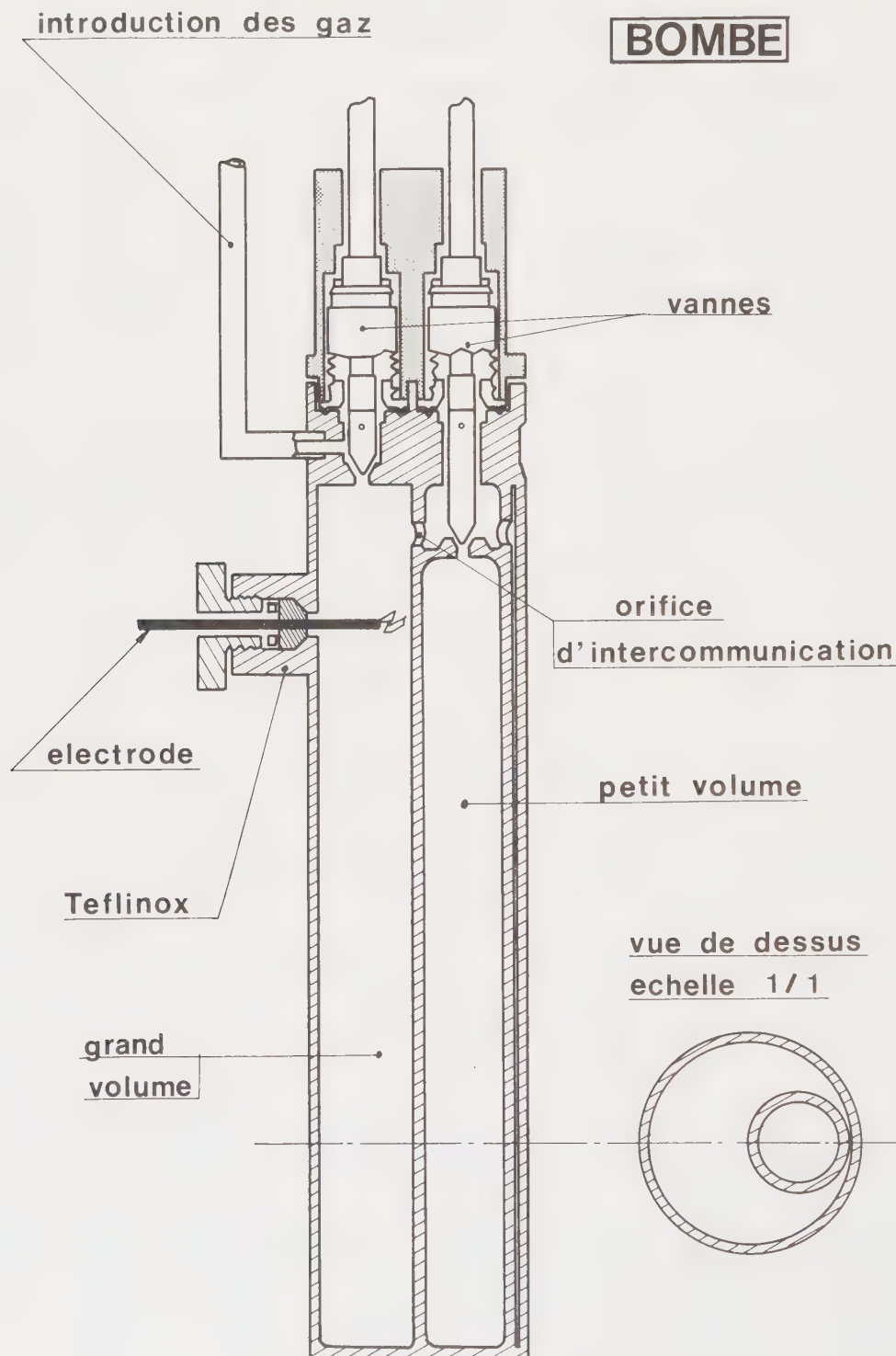


Figure 4.4

La surface externe a la forme d'une boîte cylindrique simple, sur laquelle est directement enroulée la résistance de mesure constituée d'un fil de nickel très fin isolé et enduit par un ciment isolant. Toute la surface de la bombe est recouverte de ce fil, réalisant ainsi une bombe "thermométrique", la masse métallique ne servant qu'à "intégrer" et répartir la quantité de chaleur s'y dissipant à l'intérieur.

Cela revient à faire une "bombe - thermométrique" et à ce propos il convient de remarquer que le temps de réponse lors d'un phénomène thermique est très court puisqu'il est ici de l'ordre d'une seconde contre 5 à 10 secondes avec une résistance extérieure (même avec une circulation intensive du liquide).

De plus, du fait de l'enroulement du fil de nickel sur la bombe même, le bain thermostatique ne devient plus nécessaire et a fortiori la pompe de circulation ; on a pu ainsi alléger l'ensemble et la "valeur en eau" du calorimètre est passée de 540 g à 350 g ce qui augmente d'autant la sensibilité (voir tableau 4.5).

La construction et la mise au point de ces bombes et surtout du modèle le plus perfectionné sont relatées dans les articles [3.1, 3.32 et 3.33].

La bombe est reliée à une rampe de service classique en chimie du fluor comprenant toutes les annexes, y compris le circuit de destruction "in situ" des réactifs et des produits de la combustion. (Figure 4.5).

L'ensemble bombe (et son thermostat), rampe de services et appareils de mesure, est placé dans une salle dont la température est maintenue constante à $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Les prises d'essai se font par différence de pesées d'un petit réservoir magasin X, placé à l'extérieur de la bombe (précision de $\pm 0,3$ mg sur les masses d'échantillons) dans un endroit facilement accessible (démontages pour les pesées, piègeages des gaz, etc...). Un autre réservoir X', rempli pour chaque manipulation avec un même composé que dans X, permet de mettre en condition les canalisations (prétraitement, recouvrement des surfaces...) et ce, juste avant chaque essai.

Enfin, un réservoir annexe de ClF_3 permet de fluorer chaque partie d'appareil ayant subi une remise à l'air, et surtout sert à évacuer les produits de la réaction par formation de composés volatils (HF , oxydes de chlore, etc...)(figure 4.5).

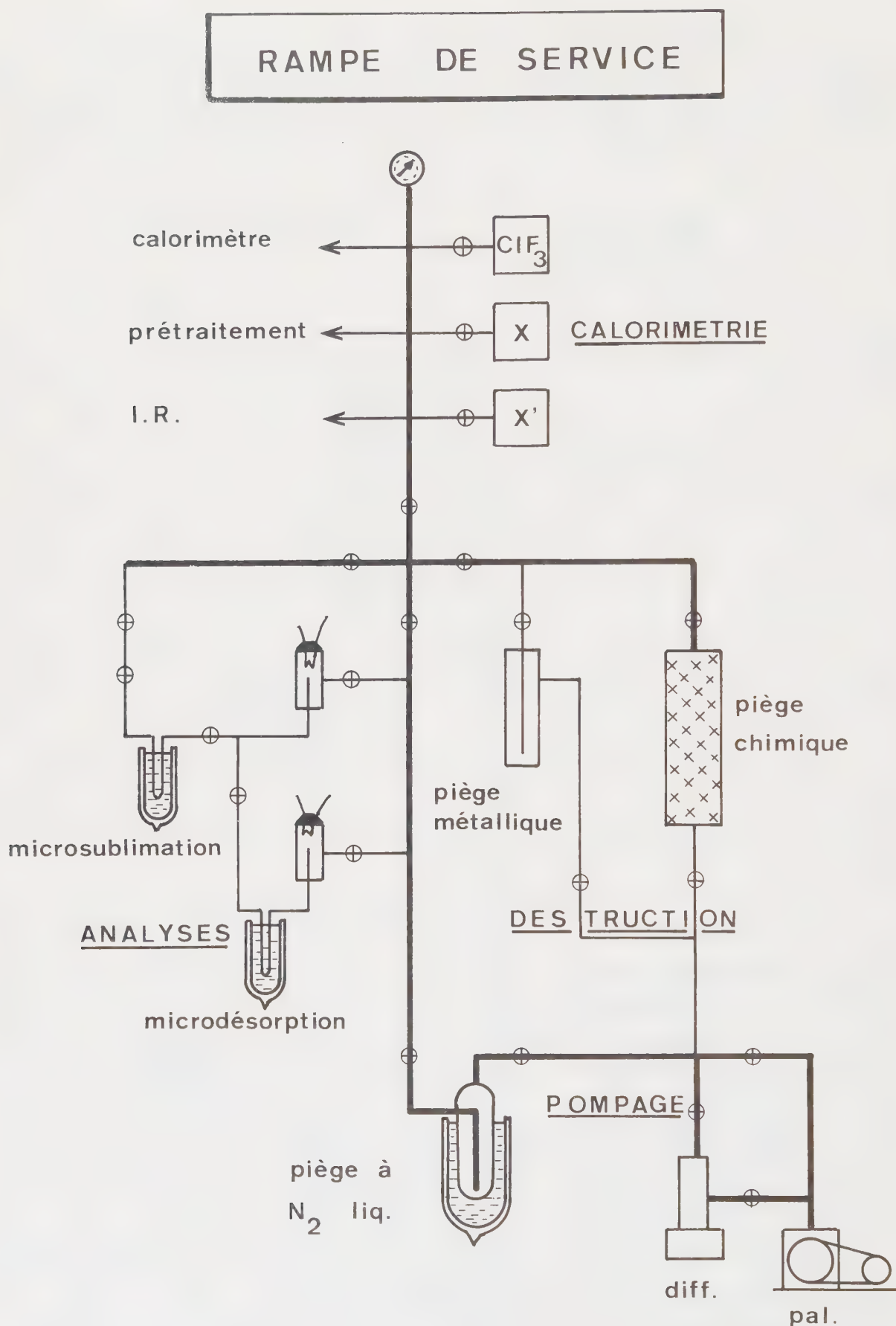


Figure 4.5

Variante pour la mesure des chaleurs de mélange de gaz

Une méthode spéciale de mesure des petits effets calorifiques a été mise au point en utilisant la bombe même, afin d'être dans des conditions identiques à celles des mesures des chaleurs de combustion.

La modification la plus importante du système détecteur a consisté à placer concentriquement à la bombe un cylindre métallique de poids sensiblement égal et en même matériau (Monel) sur lequel a été bobinée une résistance de nickel d'une valeur égale à celle bobinée sur la bombe (figure 8.3).

Les deux résistances (bombe et référence) sont connectées en pont. La sensibilité de l'ensemble, toujours mesurée avec le même enregistreur que précédemment, est de 0,04 cal./mm de déviation.

Pour tous ces modèles de bombe, le thermostat extérieur (température de travail) est commandé par un thermo-régulateur de précision à action P.I.D.. La dérive de la température moyenne de l'ensemble est inférieure à 0,001°/heure et le temps de mise en équilibre (après modification de la température de travail) est de 15 heures environ.

Etalonnage

La bombe est étalonnée électriquement par une résistance enroulée autour du petit volume placé à l'intérieur du grand volume. La précision de cet ensemble de mesure et les notions complémentaires de linéarité de la réponse, dispersion des résultats, écart-type, tendance des mesures, etc... sont relatés en détail dans la note de travail ESU n° 1168 [4.13] (Figure 4.6).

La valeur en eau $\mathcal{M}$ pour ce modèle de bombe était :

Probabilité %	exactitude	Ecart choisi σ
95	542 ± 0,8	± 2
99,5	542 ± 1,6	± 4

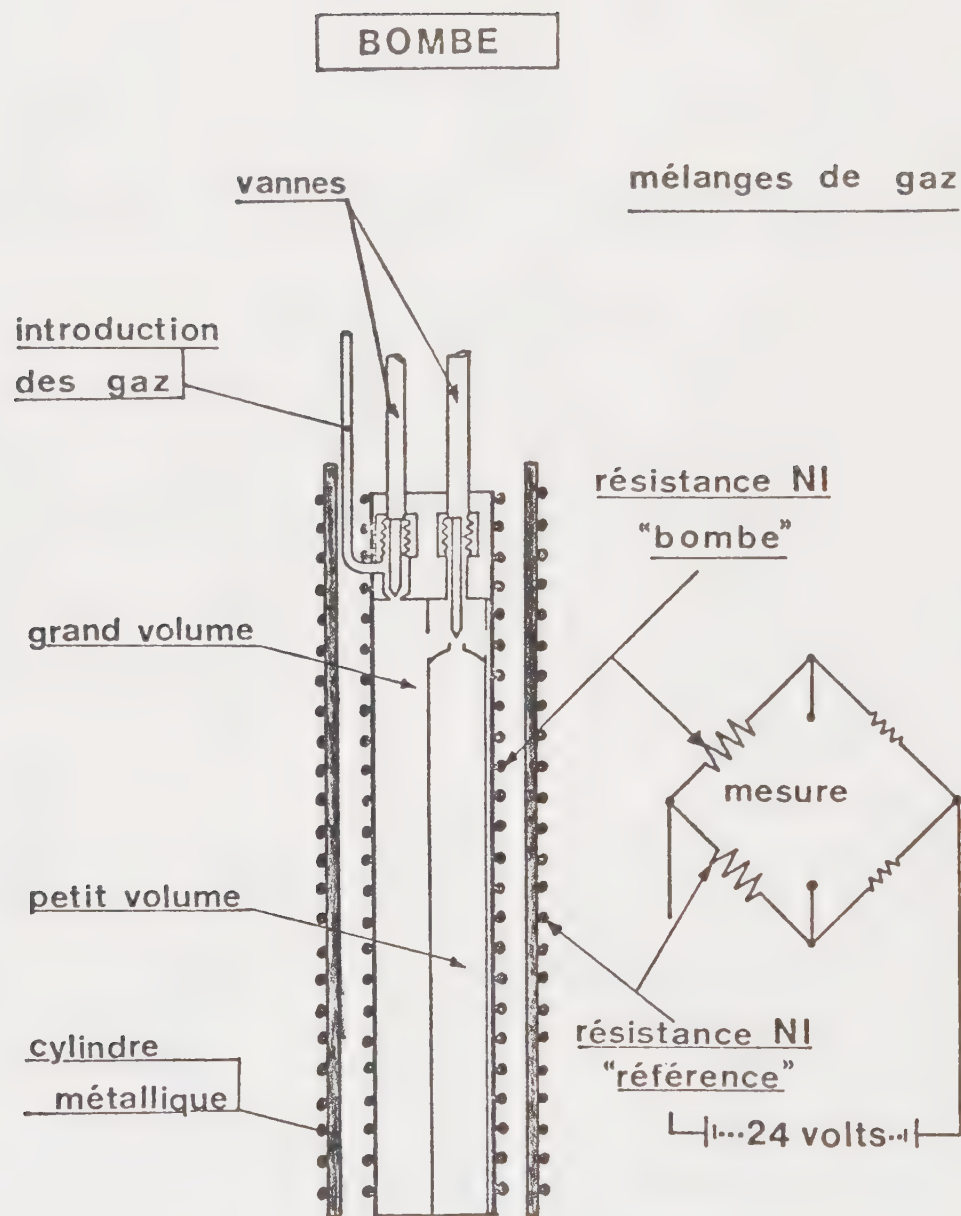


Figure 4.6

En général, c'est la mesure du $\Delta\theta$ de la réaction qui introduit la plus grande erreur (figure 3.2) et il est nécessaire en fonction du type de composé de rechercher graphiquement la méthode de dépouillement la plus reproductible fonction uniquement de la masse des réactifs en présence.

Nous avons deux possibilités de calculer les $\Delta\theta$ de la réaction, soit par la méthode purement graphique de DICKINSON soit par le calcul de l'exponentielle de refroidissement (loi de NEWTON) de la bombe après réaction.

Cette deuxième méthode peut être traitée par ordinateur mais alors il faut relever les points sur le graphique, puis "lisser" ces points avant de les introduire dans l'équation. L'autre méthode (tracé direct sur le graphique original) laisse la faculté du choix d'interprétation et en ce sens est beaucoup plus délicate à mettre en oeuvre. Malgré ces défauts, c'est la méthode que nous avons utilisée car elle permet une meilleure comparaison avec les étalonnages électriques quant à la forme et les dimensions des thermogrammes.

4.3.2 - Le microcalorimètre différentiel

a - Principe du calorimètre M.C.B. [4.15, 4.17, 4.18, 4.19 et 4.20]

Les deux cellules (A) et (B) sont reliées entre elles uniquement par le fluxmètre. La masse métallique (M) très légère (0,1 kg) ne sert que d'enceinte égalisatrice de température du four (figure 4.7).

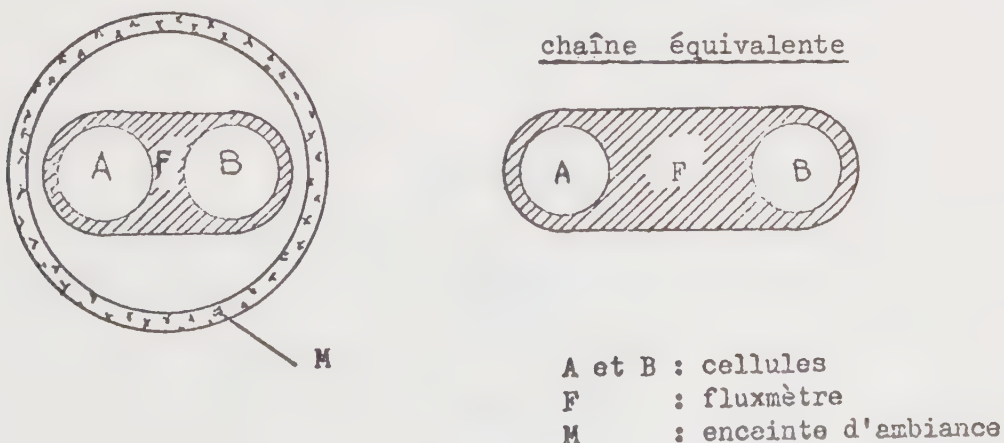


Figure 4.7

Le flux de chaleur ne peut passer aux fuites près qu'à travers le fluxmètre. Notons que sa valeur maximale ne peut représenter que la moitié seulement de la quantité de chaleur initiale apportée dans une des cellules, de façon à porter l'ensemble des deux cellules à une température moyenne différente de la température initiale.

Le zéro expérimental est atteint quand les deux cellules sont à la même température et cèdent symétriquement de la chaleur à l'environnement.

b - Description

L'appareil est construit entièrement en Monel et nickel (figure 4.8), pour d'une part résister aux réactifs fluorants et d'autre part tenir compte des coefficients de température. Ainsi toutes les pièces constitutives du calorimètre se dilatent de la même manière.

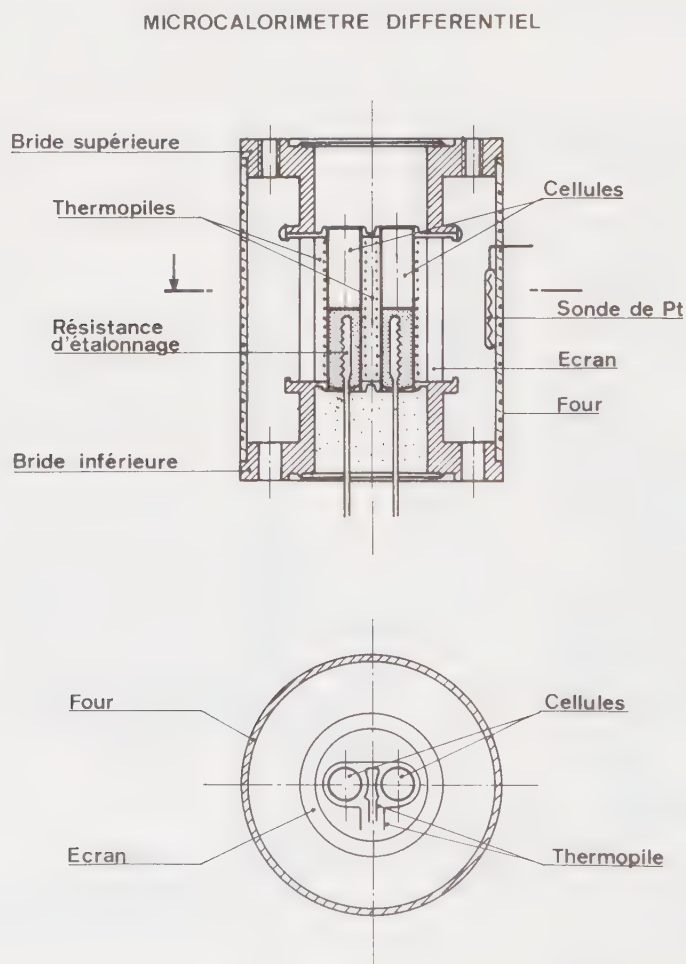


Figure 4.8

Il se compose de deux cellules partagées chacune en deux compartiments distincts. A la partie supérieure, le grand volume ($1,2 \text{ cm}^3$) au contact avec les réactifs et à la partie inférieure le logement de la résistance d'étalonnage (petit volume de $0,6 \text{ cm}^3$ environ).

Cette résistance fixe est collée sur la cloison séparant les deux compartiments (figure 4.10) par du ciment qui lui assure une bonne tenue mécanique. La quantité de ciment utilisé pour enrober la résistance est d'environ 100 mg uniformément répartis. Un thermocouple de mesure de la température est également scellé avec la résistance d'étalonnage (figure 4.9). Les deux compartiments de chaque cellule sont séparés par une cloison épaisse (1 mm) qui sert de "volant thermique" tant pour les étalonnages que pour la réaction même (substance déposée sur le fond de la cellule).

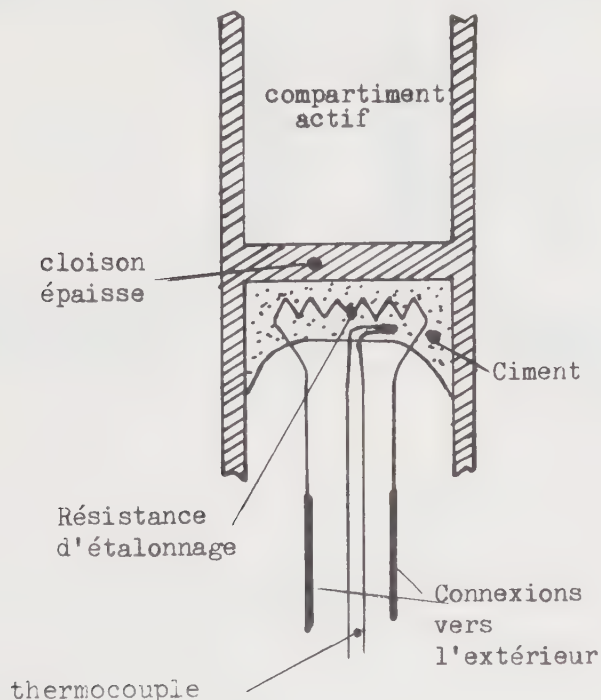


Figure 4.9

Les cellules sont, pour le côté "réactif", soudées sur un flasque mince et flexible lui-même soudé à la bride supérieure. Pour le côté "connexions" elles sont simplement encastrées sur la bride inférieure.

Les brides d'assemblage (figure 4.8) sont couplées thermiquement par un écran épais de même nature (Monel). A l'extérieur, le four assure le chauffage de l'ensemble.

c - Réalisation pratique

Pour que la température des soudures soit la plus proche possible de la température de la source chaude (cellule A) on a eu recours à deux techniques, à savoir :

- Créer une importante zone d'échange de chaleur (z) entre la cellule et les soudures en utilisant à cet effet une partie des fils des thermocouples au voisinage de la soudure (figures 4.10 et 4.11).

- Assurer une excellente liaison continue soudure - cellule par un matériau bon conducteur de la chaleur (figure 4.11) sans présence d'interface solide/air.

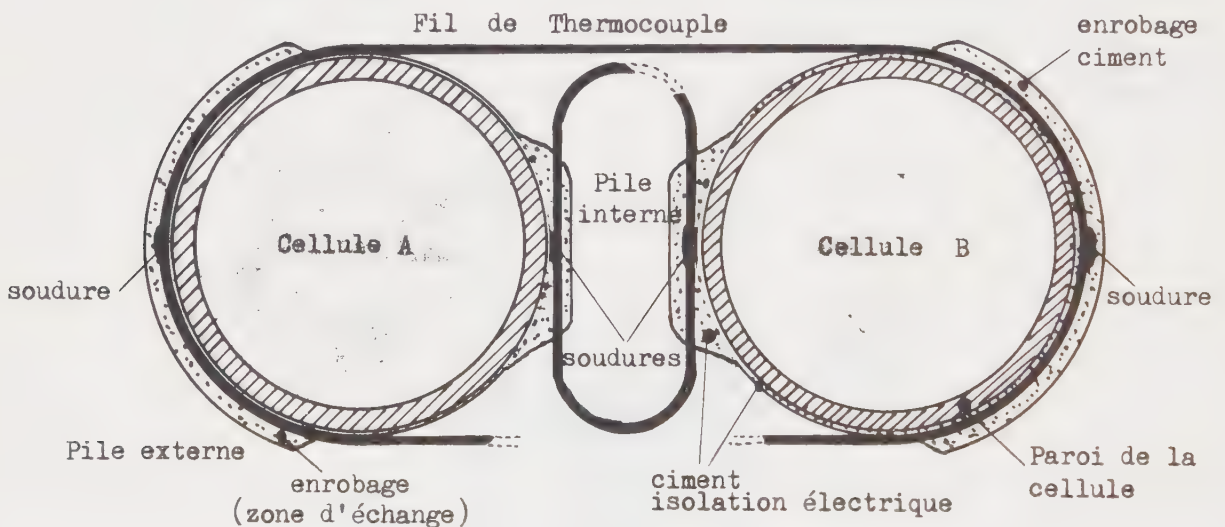


Figure 4.10

Il faut noter que quels que soient les montages, la conduction par les fils des thermocouples est inévitable et d'autant plus importante que l'écart de température entre (A) et (B) sera plus grand. Toutefois il ne faut pas négliger le rôle très important de cette conduction (effet égalisateur de température) pour le retour à l'équilibre après cessation de l'effet thermique (retour à zéro).

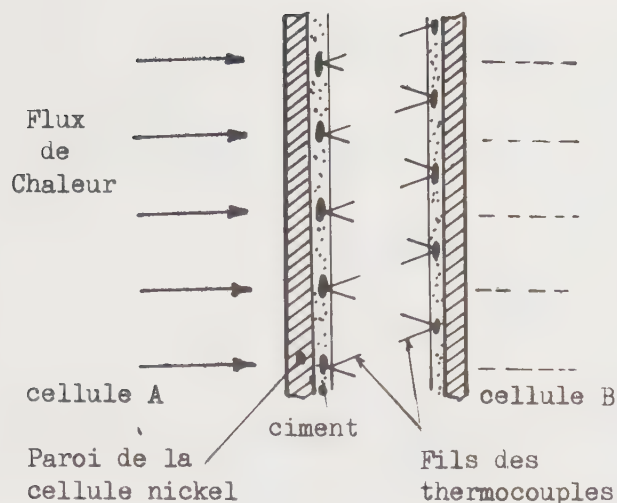


Figure 4.11

Le calorimètre équipé de couple chromel/constantan peut couvrir la gamme de température de -200 à $+1\ 200^{\circ}\text{C}$. En réalité, il n'est pas conseillé en atmosphère oxydante (air) d'utiliser cet appareil au dessus de $650/700^{\circ}\text{C}$. En effet, s'il est possible de mettre le compartiment "piles" sous atmosphère contrôlée, par contre le reste du calorimètre et plus particulièrement le four (fil chauffant, sonde de platine, connexions et support Monel ou inox) supporte difficilement une plus haute température. Pour des réalisations spéciales tant à très basse température qu'au-delà de $650/700^{\circ}\text{C}$, d'autres matériaux et accessoires devront être employés.

Résumé des caractéristiques du microcalorimètre M.C.B.

sensibilité des piles thermoélectriques
 $\mu\text{V}/\text{mW}$

65 à 70 $\mu\text{V}/\text{mW}$ dissipé

Volume utile : 1,2 cm

Dimensions : $\left\{ \begin{array}{l} \text{diamètre } 9,4 \\ \text{hauteur } 27 \text{ mm} \end{array} \right.$

Poids total du microcalorimètre (sans four) : 1 kg environ.

Utilisation :

En température de -200 à $+ 650^{\circ}\text{C}$

en programmation jusqu'à 200° heure

en pression jusqu'à 15 atmosphères.

Constante de temps variable

air : 35/40"

S/vide : 40/45" compartiment "piles"

hélium : 20/25"

Puissance du four : 250 W

Seuil de détection (avec amplificateur) 1 μ cal.

La comparaison avec d'autres appareils de ce type [4.25, 4.30] ainsi que les caractéristiques thermiques et électriques détaillées [4.15, 4.17, 4.20 et 4.29] ont déjà été publiées.

d - Etalonnage électrique du calorimètre

On utilise le circuit classique d'étalonnage électrique (figure 4.12) ; la précision est meilleure que 0,1 % sur l'ensemble des mesures, résistance, courant, temps, ce qui se traduit au niveau des thermogrammes par une précision allant de 0,5 % à la température ambiante à 1 ou 2 % à haute température (mesure au planimètre). Comme pour la bombe, la linéarité de la réponse est vérifiée et dans ces cas-ci la proportionnalité aire découpée en fonction de la puissance dissipée - est linéaire depuis 1.10^{-4} joule jusqu'à 1 joule.

Des études très détaillées [4.15, 4.17 et 4.20] ont été faites sur les transferts thermiques à l'intérieur du calorimètre tant en utilisation "isotherme" qu'en programmation de température (A.E.D.) selon que le compartiment "piles" soit sous vide ou sous atmosphères diverses.

L'extrême sensibilité de cet appareil impose un équilibrage obligatoire des capacités calorifiques des cellules avant chaque réaction. Pour ce faire, on utilise une masse de monel identique à la cellule à mieux que 10 mg près.

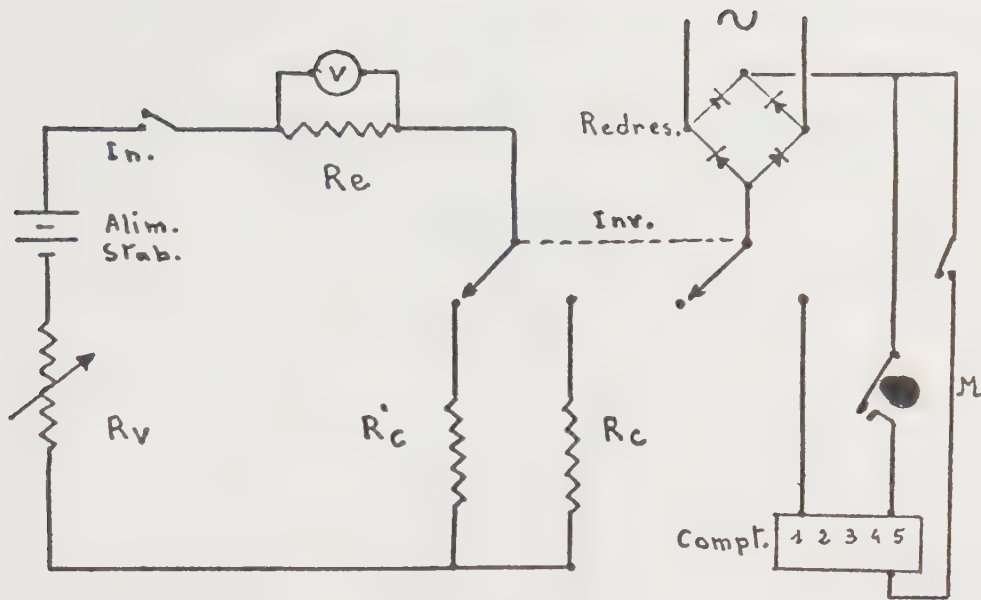


Figure 4.12

- R_e = résistance étalon
 R_c = résistance d'étalonnage du calorimètre
 R'_c = résistance de mise en équilibre
 R_v = résistance variable (ajustage de la puissance)
 $In.$ = inverseur
 M = moteur synchrone + came et rupteur
 $Compt.$ = compteur au $\frac{1}{100}$ de seconde.

4.3.3 - Appareillage de mise à froid

Nous avons utilisé le calorimètre, équipé d'une enceinte de mise à froid particulière (figure 4.13) comprenant :

- à la partie supérieure une bride dans laquelle sont aménagées les sorties,
- une entretoise particulière "porte calorimètre" munie de pièges thermiques (amincissements) et d'ailettes de répartition de la chaleur,
- le calorimètre proprement dit, avec son four et sa mesure de température (sonde de Pt dans le compartiment "piles"),
- une enveloppe extérieure en métal mince, dont l'étanchéité avec la bride est assurée par un joint téflon.

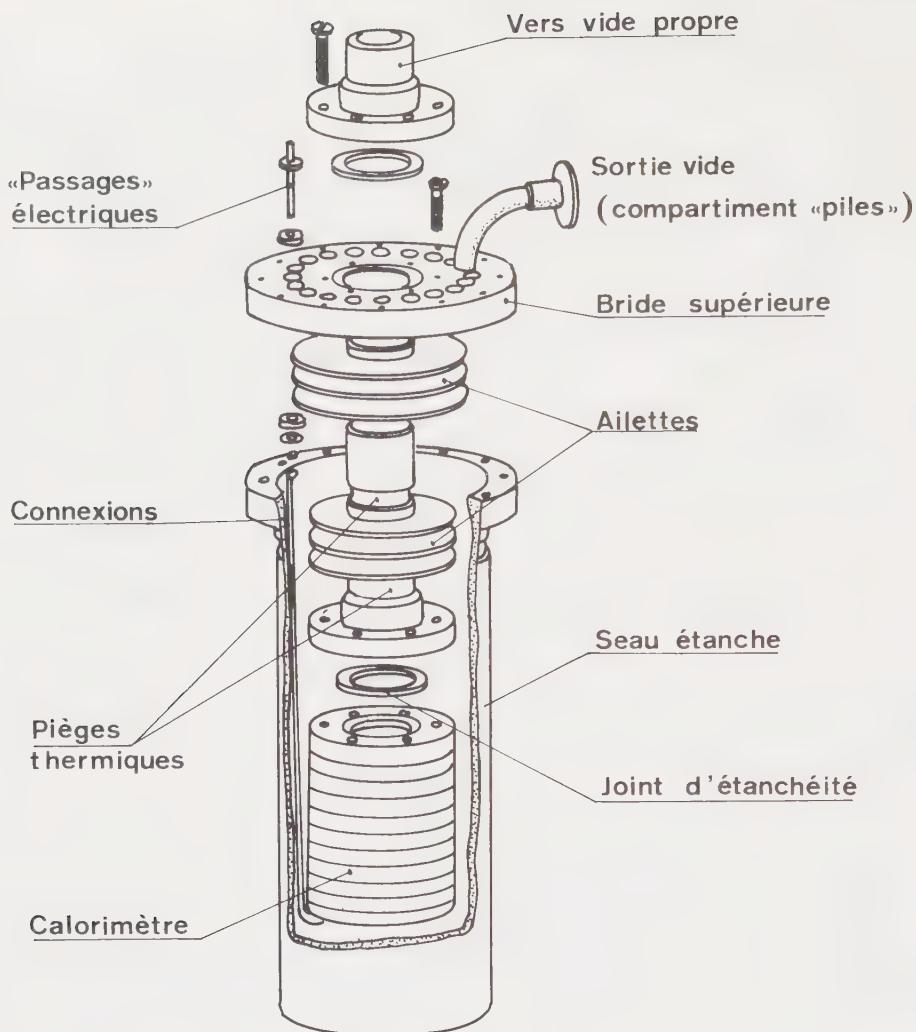


Figure 4.13

Cette technique "basse température" a fréquemment été utilisée dans nos laboratoires tant en fonction calorimétrique seule qu'en association avec d'autres appareils (thermobalance du type Mc Bain notamment). On se reportera aux nombreux articles parus tels la mesure des chaleurs d'adsorption de fluor sur fluorine [4.22], et de complexation des fluorures alcalins par l'hexafluorure d'uranium [4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 et 4.28] entr'autres.

4.3.4 - Remplissage sous vide des nacelles

Pour les mesures de chaleur de transformation, nous avons utilisé un système spécial de prélèvement d'échantillons sous vide (figure 4.14) relié à un microsublimateur (contrôle de pureté).

L'ensemble est soigneusement dégazé et prétraité (fluoration à chaud par ClF_3) puis "lessivé" plusieurs fois par le composé purifié que l'on veut étudier jusqu'à obtention d'un produit pur. Après pesée et démontage le petit pot ($0,5 \text{ cm}^3$) est introduit dans la cellule du calorimètre.

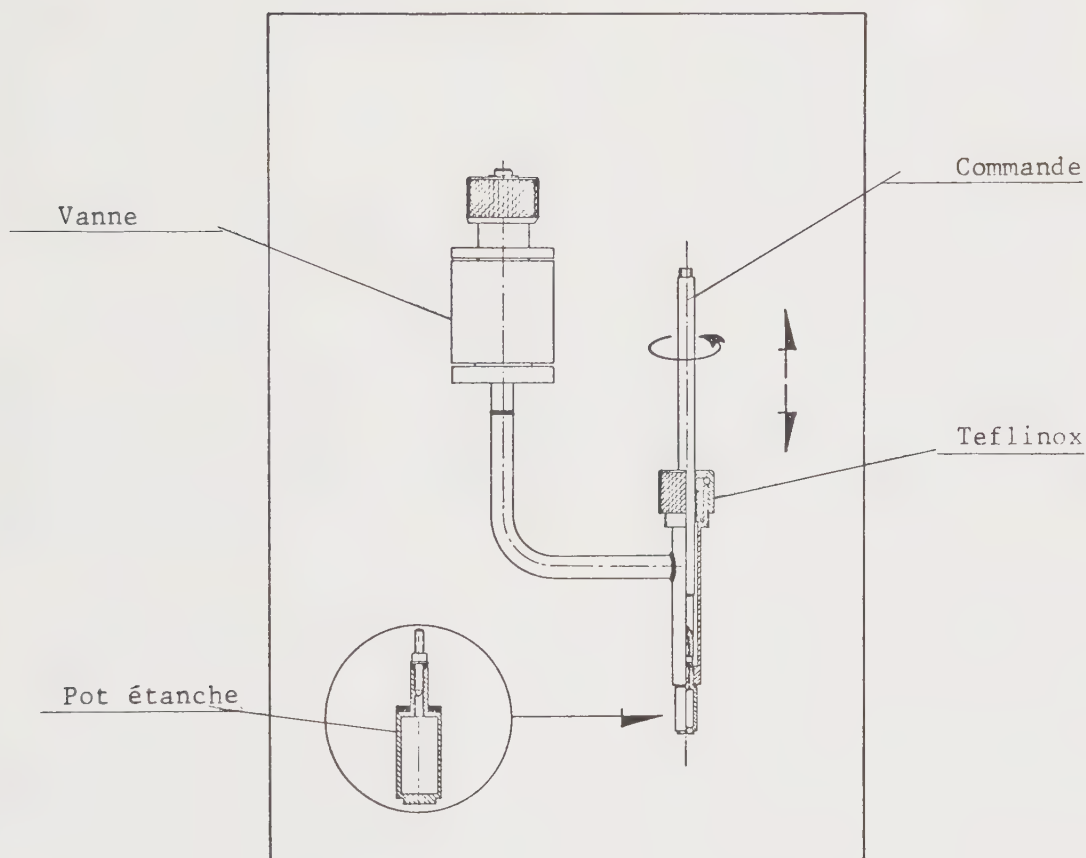


Figure 4.14

CONCLUSION

L'étude des propriétés physico-chimiques des composés chloro et oxychlorofluorés a été particulièrement développée au cours de ces dernières années, grâce à une technologie de mieux en mieux adaptée (corrosion) permettant ainsi de mettre en oeuvre des techniques de mesure de plus en plus puissantes et nombreuses. Si les propriétés thermodynamiques des états gazeux ont été rapidement étudiées, il faut reconnaître que celles des états condensés (solide et liquide) qui supposent la maîtrise d'innombrables difficultés, restaient pratiquement inexplorées.

L'ensemble du travail qui vient d'être décrit se proposait de mettre au point deux techniques calorimétriques particulières, permettant par la suite d'aborder l'étude de ces composés en complétant, d'une part les propriétés à l'état condensé, et d'autre part de mesurer les enthalpies de formation des composés chloro et oxychlorofluorés.

Pour l'appareillage, il a été nécessaire de construire et de mettre au point deux calorimètres originaux. Afin de préserver aux mieux la pureté des échantillons et de garantir leur conservation le temps des expériences, les matériaux entrant dans leur composition ont été choisis avec le plus grand soin. Deux types de calorimètres ont été utilisés :

- Un microcalorimètre du type fluxmètre, très sensible avec lequel il a été possible de séparer et mesurer des effets thermiques de transformation dans les solides et les liquides même si l'intervalle de température est très faible (de l'ordre du degré) entre -200 et $+650^{\circ}\text{C}$.

- Une bombe calorimétrique à deux compartiments pour la mesure des chaleurs de combustion gaz/gaz. Cette bombe permettant de travailler dans un intervalle de température allant de 30 à 200°C .

En ce qui concerne l'étude des composés proprement dite il a été révélé deux transitions pour ClF solide ; par contre la relative importance de la chaleur de fusion de ce composé ne laisse pas prévoir la formation d'une phase solide plastique (contrairement au fluor) à plus basse température. La chaleur de fusion de ce composé a également été déterminée avec une bonne précision, compte tenu des difficultés expérimentales (faible prise d'essai et basse température du phénomène). Pour ClF_3 la transition a pu être confirmée directement par calorimétrie, la chaleur de transformation correspondante ainsi que celle de la fusion ont été mesurées. Il a été possible, de plus, de mettre en évidence la fusion anormale de ce composé, phénomène probablement dû à des états d'association en phase liquide, association qui persisterait en partie dans le solide intermédiaire. Pour ClF_5 , deux transformations solide/solide ont été observées et ceci pour la première fois. Entre la fusion et la première transformation il existerait une phase plastique très particulière. En effet, dans cet état, bien que les molécules aient leur site défini comme dans un solide, elles garderaient pratiquement toute leur énergie de rotation. Cette propriété ne peut être observée que par résonance magnétique nucléaire et calorimétrie ; cette dernière technique permettant d'effectuer directement la mesure du phénomène. Cette propriété qui est tout à fait exceptionnelle se traduit par une chaleur de transformation solide plastique/solide plus grande que la chaleur de fusion. Une autre particularité de ce composé est la présence, à basse température, d'une petite transformation solide/solide de faible amplitude liée sans doute à une réduction du degré de liberté des molécules de ClF_5 sur leur site.

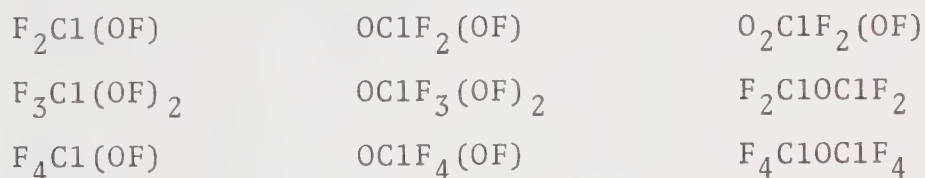
Enfin, pour les composés oxychlorofluorés étudiés aucune transition solide/solide n'a pu être observée dans le domaine de température expérimental. Toutefois, l'examen de l'entropie de fusion de tous ces composés ne laisse pas prévoir la formation de phase plastique en-dessous de -200°C .

La mesure des chaleurs de combustion de l'hydrogène en excès dans les composés chloro et oxychlorofluorés a permis de calculer les enthalpies de formation de tous ces corps, à l'aide de ces résultats il a été possible de calculer les enthalpies de

liaisons entre le chlore et les différents coordinats. Ainsi les composés chlorofluorés présentent une remarquable filiation avec un fluor (le premier) très lié au chlore et des $n^{\text{ième}}$ fluors équivalents liés d'une manière assez semblable tant pour ClF_3 que pour ClF_5 ; les énergies de fixation correspondantes sont moitié plus faibles que pour la première liaison. Les composés chlorofluorés présentent également une filiation assez régulière entre eux ; toutefois, ils sont assez différents de par leurs énergies de liaison Cl-O des oxydes de chlore ou même des composés (ClO_3^-). A partir des mesures expérimentales, le calcul des enthalpies de formation des composés homologues entre le chlore, le fluor et l'oxygène a été effectué.

Le diagramme des enthalpies de formation a pu être complété et une relation directe entre tous ces composés a été mise en évidence.

Une étude toute spéculative, sur les composés possibles entre le chlore, le fluor et l'oxygène autres que ceux connus actuellement, a été développée ; 9 composés parmi 50 paraissent envisageables, compte tenu de leur constitution et de leur énergie de formation, ce sont :



Au cours de cette recherche, il apparaît que le fluor a un rôle stabilisateur dans la molécule (tous les fluorures de chlore sont stables) par contre la présence d'oxygène directement relié au chlore joue un rôle assez indifférent, si ce n'est que d'abaisser notablement l'enthalpie de formation des composés et par conséquent de diminuer les possibilités de les fabriquer même. On peut noter à ce propos que les oxychlorofluorés par leurs propriétés sont plus proches des fluorures que des oxydes de chlore (très instables). Parmi les composés (OClF), on distingue deux familles, l'une OClF , O_2ClF et O_3ClF composés très voisins par leur chaleur de formation ; l'autre OClF_3 , O_2ClF_3 et peut-être OClF_5 , très semblables entre eux également mais dont les propriétés ressemblent aux fluorures de chlore ClF_3 et ClF_5 . La première famille étant caractérisée par une faible enthalpie de formation contrairement à la deuxième famille.

Enfin, il apparaît que le radical (OF) à l'encontre des deux autres (F et O) abaisse de beaucoup la stabilité des molécules. Un seul composé comportant une telle liaison est actuellement connu $O_3Cl(OF)$, son instabilité et les dangers que comporte sa manipulation, le rapproche, somme toute, des oxydes de chlore. C'est ce qu'à confirmé l'étude thermodynamique systématique et spéculative de tous les composés possibles entre le chlore, le fluor et l'oxygène.

L'intérêt de tous ces composés est particulièrement évident comme comburants puissants des moteurs fusées, par exemple. Mais l'intérêt le plus immédiat est de connaître et de prévoir la formation de composés instables ou explosifs, donc dangereux dans les installations utilisant le fluor ou les composés oxychlorofluorés au contact des matériaux de constitution.

La fabrication de composés à fort pouvoir fluorurant présente également un intérêt très grand en chimie minérale. L'exemple de la découverte des fluorures de gaz rares ou de O_2ClF_3 est révélateur de ces nouvelles techniques. On peut remarquer à ce sujet que presque tous les composés étudiés dans ce travail possèdent un pouvoir plus fluorurant que le fluor même.

BIBLIOGRAPHIE

- [01] MOISSAN
Le fluor et ses composés - STEINHEIL Paris, 1900
- [02] DOMANGE et NEUDORFFER
C.R. A. Sc. 226, 290, 1948
- [03] RUFF O. et KRUG H.
Z. Anorg. Chem. 190, 270, 1930
- [04] SMITH D.F.
Science 141, 1039, 1963
- [05] COOPER T.D., OOST F.N., et WANG C.H.
J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 11, 3565, 1972
- [06] MACHETEAU Y.
Thèse CNAM Paris, 1969
- [07] SCHMITZ H. et SCHUMACHER J.H.
Z. Anorg. Chem. 249, 238, 1942
- [08] BODE H. et KLESPER E.
Z. Anorg. Chem. Soc. 69, 677, 1947
- [09] GILSON H., ROHRBACK et CADY G.H.
J. Am. Chem. Soc. 69, 677, 1947
- [010] BOUGON R., ISABEY J. et PLURIEN P.
C.R. Ac. Sc. 271 C, 1366, 1970
- [011] CHRISTE K.O.
Ing. Nucl. Chem. 8, 457, 1972

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1

- [1.1] MELLOR J.W.
Comprehensive treatise of inorg. and theor. chem.
LONGMANS GREEN and Co - Suppl. II. Part. 1, page 1153, 1956
- [1.2] GILBERT, ROBERTS et GRISNOLD
Phys. Rev. 76, 1723, 1949
- [1.3] GILBERT et ROBERTS
Phys. Rev., 77, 742, 1950
- [1.4] BANKS A.A. et RUDGE A.J.
J. Chem. Soc. 3, 91, 1950
- [1.5] VINCENT L.M. et GILLARDEAU
Rapport CEA n° 2360, 1963
- [1.6] SCHAFFER K. et WICKE E.
Z. far Elektrochemie 52, 205, 1948
- [1.7] ALLEN P.W. et SUTTON L.E.
Acta crystall. 3, 46, 1950
- [1.8] BURBANK R.D. et BENSEY F.N.
J. Chem. Phys. 21, 602, 1953
- [1.9] PASCAL P.
Nouveau traité de chimie minérale.
Tome XVI, Masson Ed. 1960
- [1.10] SMITH D.F.
J. Chem. Phys. 21, 609, 1953
- [1.11] ROGERS M.T., PRUETT R.O. et SPIERS J.L.
J. Am. Chem. Soc. 77, 5282, 1955

- [1.12] MOETTERTIES J.L. et PHILLIPS N.B.
J. Am. Chem. Soc. 79, 2, 322, 1957
- [1.13] O'CONNOR D.J. et HYDE K.R.
Chemistry and Industry 34, 1155, 1957
- [1.14] BOUGON R.
Rapport CEA n° 3924, 1970
- [1.15] BOUGON R., CHATELET J. et PLURIEN P.
Brevet Français 1.526.028, 1967
- [1.16] GUNDERLOY F.C., HILLS W. et MAYA W.
Brevet U.S. 3.363.985, 1968
- [1.17] PILIPOVITCH O., MAYA W., LAWTON E.A.
Inorg. Chem. 6, 10, 1918, 1967
- [1.18] HYDE G.A. et BOUDAKIAN M.M.
Brevet U.S. 3.388.970, 1968
- [1.19] GORTSEMA F.P. et TOENLSKOETTER R.H.
Inorg. Chem. 5, 11, 1925, 1966
- [1.20] GATTI R., KRIEGER R.L., ESINE J. et SCHUMACHER H.J.
J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 655, 1966
- [1.21] MAYA W. et BAUER H.F.
Brevet U.S. 3.354.646, 1947
- [1.22] BANTO Dr. et SUKHOVERKHOV V.F.
Esv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, 1968
- [1.23] LAWTON E.A. et ROGERS H.H.
Brevet U.S. 3.373.096, 1968
- [1.24] VENKATESWARLU K. et MATHEW M.P.
Curr. Sci. 37, 9, 252, 1968

- [1.25] ROGERS H.H., EVANS S. et JOHNSON J.A.
J. Elect. Chem. Soc. 116, 5, 601, 1969
- [1.26] BOUGON R.
Thèse CNAM Paris, 1961
- [1.27] SCHMEISSER et FINCK
Z. Anorg. Chem. 69, 780, 1957
- [1.28] GATTI R., SICRE J.E. et SCHUMACHER H.J.
Z. Phys. Chem. 23, 3/4 page 164, 1960
- [1.29] MACHETEAU Y., et GILLARDEAU J.
Brevet Français P.V. 103 208, 1967
- [1.30] PARENT C.R. et GERRY M.C.L.
J. Chem. Soc. - Chem. Comm. 1, 285, 1972
- [1.31] SMITH D.F., BEGUN G.M. et FLETCHER H.H.
Spectrochemica Acta 20, 1763, 1964
- [1.32] ENGELBRECHT A. et ATSWANGEN H.J.
Inorg. Nucl. Chem. 2, 348, 1956
- [1.33] BARTH et WEHRENALP G.
J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 266, 1956
- [1.34] ENGELBRECHT A.
Monath 83, 1087, 1952
- [1.35] Perchloryl'fluoride
Pennsalt. Chem. Corp. BOOKLET D.C. 1819
- [1.36] LIDE D.R., J.R. et D.E. MANN
J. Chem. Phys. 25, 6, 1128, 1956
- [1.37] MADENN R.P. et BENEDICT W.S.
J. Chem. Phys. 25, 594, 1956

- [1.38] POWELL X. et LIPPINCOTT E.R.
J. Chem. Phys. 32, 1883, 1960
- [1.39] CLAASEN H.H. et APPELMAN E.H.
Inorg. Chem. 9, 622, 1970
- [1.40] PILIPOVITCH O.
Vè Congrès Européen sur la Chimie du Fluor LJUBLJANA, 1972
- [1.41] PILIPOVITCH D., LINDAHL C.B., SCHACK C.J., WILSON R.D.
et CHRISTE K.O. - Letters.
- [1.42] RODE B.M. et ENGELBRECHT A.
Chem. Phys. Letters 16, 1, 26, 1972
- [1.43] ZUCHNER K. et GLEMSER O.
Angewandte chemie 23, 84, 1147; 1972
- [1.44] SCHALK C.J. et PILIPOVITCH O.
Inorg. Chem. 9, 1387, 1970
- [1.45] SCHACK C.J., CHRISTE K.O., PILIPOVICH D. et WILSON R.D.
Inorg. Chem. 10, 1078, 1971
- [1.46] AXWORTHY A.E. et SULLIVAN J.M.
J. Phys. Chem. 74, 4, 949, 1970
- [1.47] BEGUN G.M., FLETCHER W.H. et SMITH P.F.
J. Chem. Phys. 42, 6, 2236, 1965
- [1.48] AGAHIGIAN H., GRAY A.P. et VICKERS G.D.
Can. J. of Chem. 40, 157, 1962
- [1.49] MACHETEAU Y. et GILLARDEAU J.
Bull. Soc. Chim. 6, 1819, 1969
- [1.50] RUFF O. et KING H.
Z. Anorg. allg. chem. 190, 270, 1930

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

- [2.1] GRISARD J.W., BERNARDT H.A. et OLIVER D.
J. Am. Chem. Soc. 73, 5725, 1951
- [2.2] TIAN A.
Microcalorimètre à compensation par effets Peltier et Joule
Bull. Soc. Chim. 33, 4, 427, 1923
- [2.3] TIAN A.
C.R. Acad. Sciences 178, 705, 1924
- [2.4] CALVET E.
Mesures thermochimiques directes en chimie organique
Thèse Paris 1932
- [2.5] CALVET E. et PRAT H.
Microcalorimétrie - MASSON edit. 1956
- [2.6] PETIT J.L., SICARD P. et EYRAUD L.
C.R. Acad. Sc. 252, 1740, 1961
- [2.7] PETIT J.L.
Thèse Lyon 1962
- [2.8] RICHARD M.
Thèse Lyon 1963
- [2.9] RADENAC A.
Brevet CEA n° P.V. 154037 } 6 juin 1968
" " P.V. 154038 }
- [2.10] BANKS A.A., DAVIES A. et RUDGE A.J.
J. Chem. Soc. 5, 732, 1953

- [2.11] GREENWOOD N.W.
Rev. Pure and Applied Chem. 84, 120, 1951
- [2.12] RUFF O.
Angewandte Chem. 46, 739, 1942
- [2.13] NICOLAEV W.S. et MANIOVKOV J.M.
J. Chem. Inorg. SSSR 27, 1587, 1957
- [2.14] ROUSSON R.
Thèse 3ème cycle Paris VI 1973
- [2.15] ROUSSON R. et BARBERI P.
CAEN, 1973. Journées calorimétrie et d'analyse thermique
- [2.16] SHARPE A.G.
Quarterly Review 4, 115, 1950
- [2.17] BOUGON R., CHATELET J., PLURIEN P. et VERDIER M.
Comm. II Symposium sur la Chimie du Fluor Leicester, 1967
- [2.18] RYSS E.G.
The chemistry of fluorine and its inorganic compounds
Part. 1, 474, 1956
- [2.19] PARRAR R.L.
Rapporte K 1416 21 P
- [2.20] WEULERSSE J.M.
Thèse en cours C.E.N. Saclay
- [2.21] TANTOT
Thèse 3ème cycle Paris VI en cours
- [2.22] STAVELEY L.A.K.
Am. Rev. Phys. Chem. B 351, 1962

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3

- [3.1] BARBERI P.
Note CEA n° 1628, 1973
- [3.2] HUBBARD W.N.
D. Experimental thermo-chemistry
Vol. II, chap. 6 - Interscience publishers
- [3.3] CARRE J. et BARBERI P.
Journée nationale de calorimétrie et d'ATD PARIS 4-5/5/72
- [3.4] PROVENCAL
Thèse Lyon, 1973
- [3.5] EVANS W.H., MUNSON T.R. et WAGMAN D.D.
J. Res. N.B.S. 55 - 147, 1955
- [3.6] ROSSINI F.D. et WAGMAN D.D.
N.B.S. - Cir. 500, 1952
- [3.7] STEUNENBERG R.F., VOGEL R.C. et FISHER
J. Am. Chem. Soc. 79, 1320, 1957
- [3.8] WICKE C.A.
43 - 6 500ème, 1949
- [3.9] SCHMITZ A. et SCHUMACHER H.J.
Z. Naturf. 2 A - 359, 1947
- [3.10] WAHRHAFTIG A.L.
J. Chem. Phys. 10 - 248, 1942
- [3.11] COLE L.G. et ELVERUM G.W.
J. Chem. Phys. 20 - 1543, 1952

- [3.12] POTTER R.L.
J. Chem. Phys. 17 - 957, 1949
J. Chem. Phys. 31 - 1100, 1959
- [3.13] KNAUL W.
Die Thermodynamischen Eigenschaften Der Fluoride
Vol. 7. Bercakade Mie. Frieberg
- [3.14] MADER C.L.
U.S. Atomic Energy Com. Rep. - A.E.C.U., 1959
- [3.15] HARR L. et BECKETT X.W.
U.S. NBS rep. 1196, 1951
- [3.16] WAGMAN D.D. et coll.
U.S. N.B.S. Techn. Note 270, 1965
- [3.17] RUFF et LAAS
Z. Anorg. Chem. 183 - 214, 1929
- [3.18] RUFF et MENZEL
Z. Anorg. Chem. 198 - 375, 1931
- [3.19] JANAF Thermochemical Tables
The Dow Chemical Company MIDLAND
Michigan, 1960 à 1963
- [3.20] WICKE W. NACHRICHTERE AKAD. WISS. GOTTINGEN
Math. Phys. Klasse 1 - 89, 1946
- [3.21] WICKE E. et FRIZ A.
Z. Elektrochem. 57 - 9, 1953
- [3.22] FRISCH et SHUMACHER H.J.
Z. Phys. Chem. B.34 322, 1936
Z. Phys. Chem. B.37 118, 1937
Z. Elektrochem. 43 807, 1937

- [3.23] FISCHER et JAENCKNER
Z. Angew. Chem. 42 810, 1929
- [3.24] REENWOOD G.
Progres. de la chimie, 22 - 445, 1953
- [3.25] EVANS J.
Res. N.B.S. 55 - 3.26.14, 1958
- [3.26] CHICHKOV Y.D. et OPALOWSKY A.A.
Cksp. Khim. SSSR 29, 6. 760, 1960
- [3.27] Von WARTENBERG H.
Z. Anorg. Allgerm. Chem. 258 - 356, 1949
- [3.28] CATON J. et BARBERI P.
Note interne CEA/ESU n° 1061, 1966
- [3.29] STEIN L.
Halogen Chem. Valence - Academic Press. 1967
- [3.30] BOUGON R., CHATELET J. et PLURIEN P.
C.R. Acad. Sc. 264, 1747, 29 mai 1967
- [3.31] BISBEE W.R., HAMILTON J.V., GERHAUSER J.M. et RUSHWORTH R.
J. Of Chem. and Eng. data 13, 3, 382, 1968
- [3.32] BARBERI P. et CARRE J.
Note CEA n° 1621 N, 1973
- [3.33] Technical Note 270-3 N.B.S., 1968
- [3.34] BARBERI P.
Note CEA n° 1622 N, 1973
- [3.35] GARDINER D.J.
J. Chem. Soc. A 400, 1971
- [3.36] GARDINER D.G. et TURNER J.J.
J. Fluorine Chem. 1, 373, 1971/1972

- [3.37] SPRATLEY R.D., TURNER J.J. et PIMENTEL G.C.
J. Chem. Phys. 44, 5, 2063, 1966
- [3.38] BROWN R.D. et PEEL J.B.
Aust. J. Chem. 21, 11. 2605 - 1968
- [3.39] PITZER K.S.
Sciences 139, 414, 1963
- [3.40] CHRISTE K.O. et SAWODNY W.
Z. Anorg. All. Chem. 357, 3, 123, 1968
- [3.41] VALKO L., HUBAC I. et KVASNICKA V.
Fiz. Cas. Slov. Akad. Vied., 17, 4, 208, 1967
- [3.42] MADDEN R.P. et BENEDICT W.S.
J. Chem. Phys. 25, 594, 1956
- [3.43] ARVIA A.J. et AYMONINO P.J.
Spectr. Acta. 19, 1449, 1963
- [3.44] BROWSTEIN S.
Can. J. Chem. 38, 1960
- [3.45] DAVIDE R., LIDE J. et MANN D.E.
J. Chem. Phys. 25, 595, 1956
- [3.46] DAVIDE R., LIDE J. et MANN D.E.
J. Chem. Phys. 25, 6, 1128, 1956
- [3.47] PARKINSON T.F., JONES E.A. et NIELSEN A.H.
Phys. Rev. 76, 199, 1949

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4

- [4.1] MORIZOT P.
Thèse Paris VI, 1972
- [4.2] THORPE et HAMBLY
J. Chem. Soc. 55, 765, 1888, 1889
- [4.3] SIMONS J. et HILDEBRAND J.H.
J. Am. Chem. Soc. 46, 2183, 1924
- [4.4] FEDENHAGEN K.
Z. Anorg. Chem. 210, 24, 1933
Z. Anorg. Chem. 218, 161, 1934
- [4.5] LONG R.W., HILDEBRAND J.H. et MORRELL W.E.
J. Am. Chem. Soc. 65, 182, 1943
- [4.6] BRIEGLEB G. et STROHMEIR W.
Z. Für. Elektrochem. 57, 662, 1953
- [4.7] JARRY R.L. et DAVIS W.
J. Phys. Chem. 57, 600, 1953
- [4.8] GOURAUD V.
Comm. interne CEA, 1965
- [4.9] BARBERI P., CATON J., GUILLIN J. et HARTMANSHENN O.
Rapport CEA R.3761, 1969
- [4.10] BARBERI P.
Rapport technique DGI n° 72041, 1972
- [4.11] DELVALLE P.
Rapport CEA n° 2308

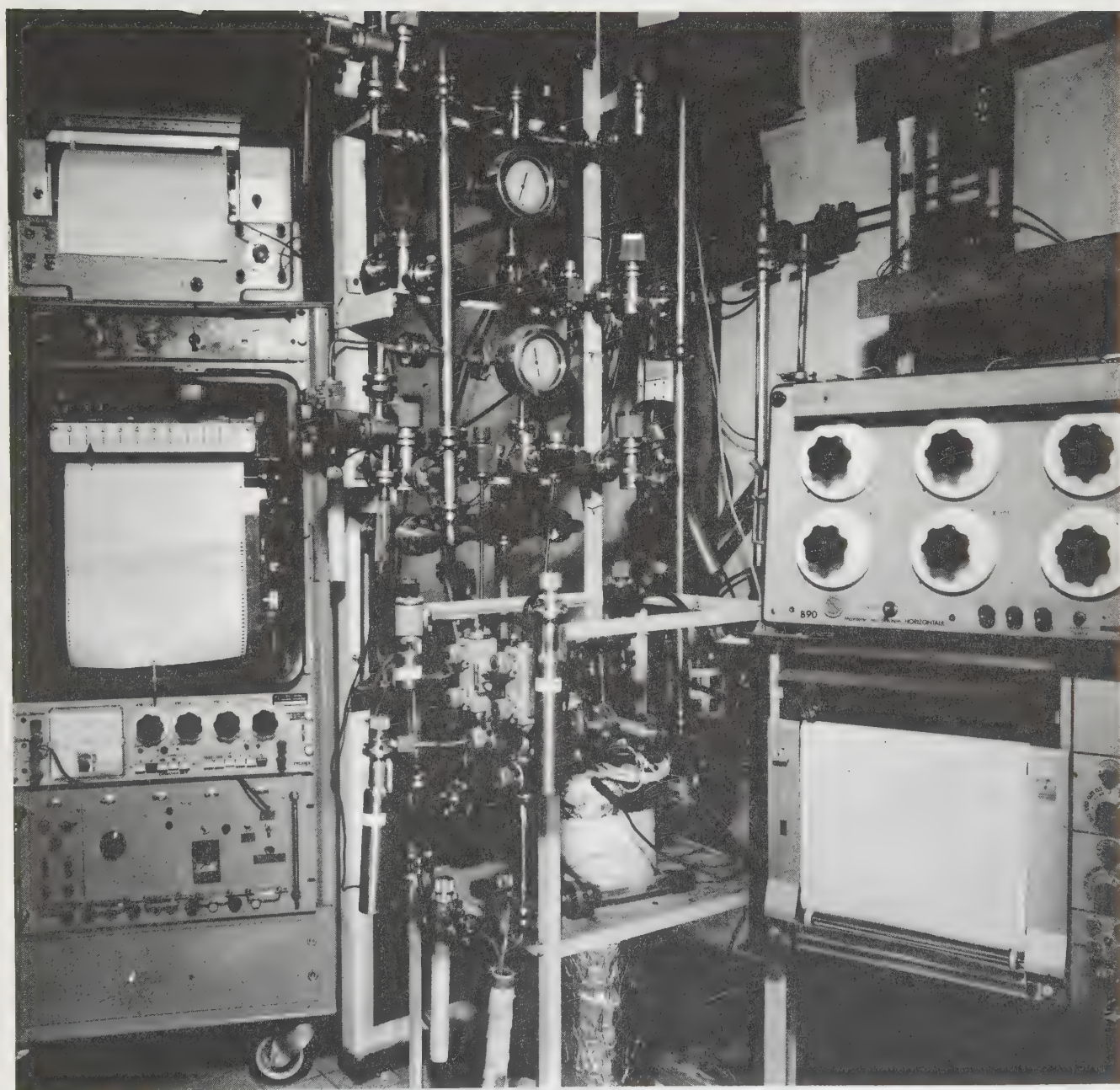
- [4.12] BARBERI P.
IV^e Symposium Européen sur la Chimie du Fluor
LJUBLJANA, 1972
- [4.13] BARBERI P.
Note de travail ESU - CEA n° 1168, 1967
- [4.14] BARBERI P.
Note d'étude ESU - CEA n° 68/7606, 1968
- [4.15] BARBERI P. et CATON J.
Note de travail ESU - CEA, 1966
- [4.16] BARBERI P.
Comm. III^e Symposium Européen sur la Chimie du Fluor
Aix en Provence, 1970
- [4.17] BARBERI P.
Comm. Groupe Meth. Thermo. Soc. Chim. de France
Clermont-Ferrand, 1970
- [4.18] BARBERI P.
Brevet CEA EN 7019.831, 19 mai 1970
- [4.19] BARBERI P.
Note de travail n° 1212, 1970
"Microcalorimètre miniaturisé"
- [4.20] BARBERI P.
Communication et publication Journées de Calorimétrie
et d'ATD. Mulhouse 3-4 mai 1971
Revue générale de thermique XI - 124 - 303 - 1972
- [4.21] BARBERI P., PAILLET A. et HARTMANSHENN O.
Bull. Soc. Chim. 8, 3092, 1972
- [4.22] BARBERI P., PAILLET A. et HARTMANSHENN O.
Comm. Journées nationales de calorimétrie et d'ATD
Paris 4 et 5 mai, 1972

- [4.23] HARTMANSHENN O.
Comm. - Symposium Européen sur la Chimie du Fluor
LJUBLJANA 28.8 - 4.9., 1972
- [4.24] BARBERI P., PAILLET A.
Note de Travail ESU n° 1220, 1971 - CEN/SACLAY
- [4.25] PAILLET A.
Thèse Ingénieur Docteur Lyon, 1972
- [4.26] PAILLET A.
Comm. et Publ. Journées de calorimétrie et d'ATD
Mulhouse 3-4 mai 1971
- [4.27] PAILLET A.
Revue générale de thermique XI - 124 - 307 - 1972
- [4.28] BARBERI P.
BIST n° 180, 1973
- [4.29] PAILLET A. et BARBERI P.
Comm. Journées de calorimétrie et d'analyse thermique
10-11 mai 1973, CAEN
- [4.30] Rapport CETAMA, 1973

Manuscrit reçu le 1er juin 1976

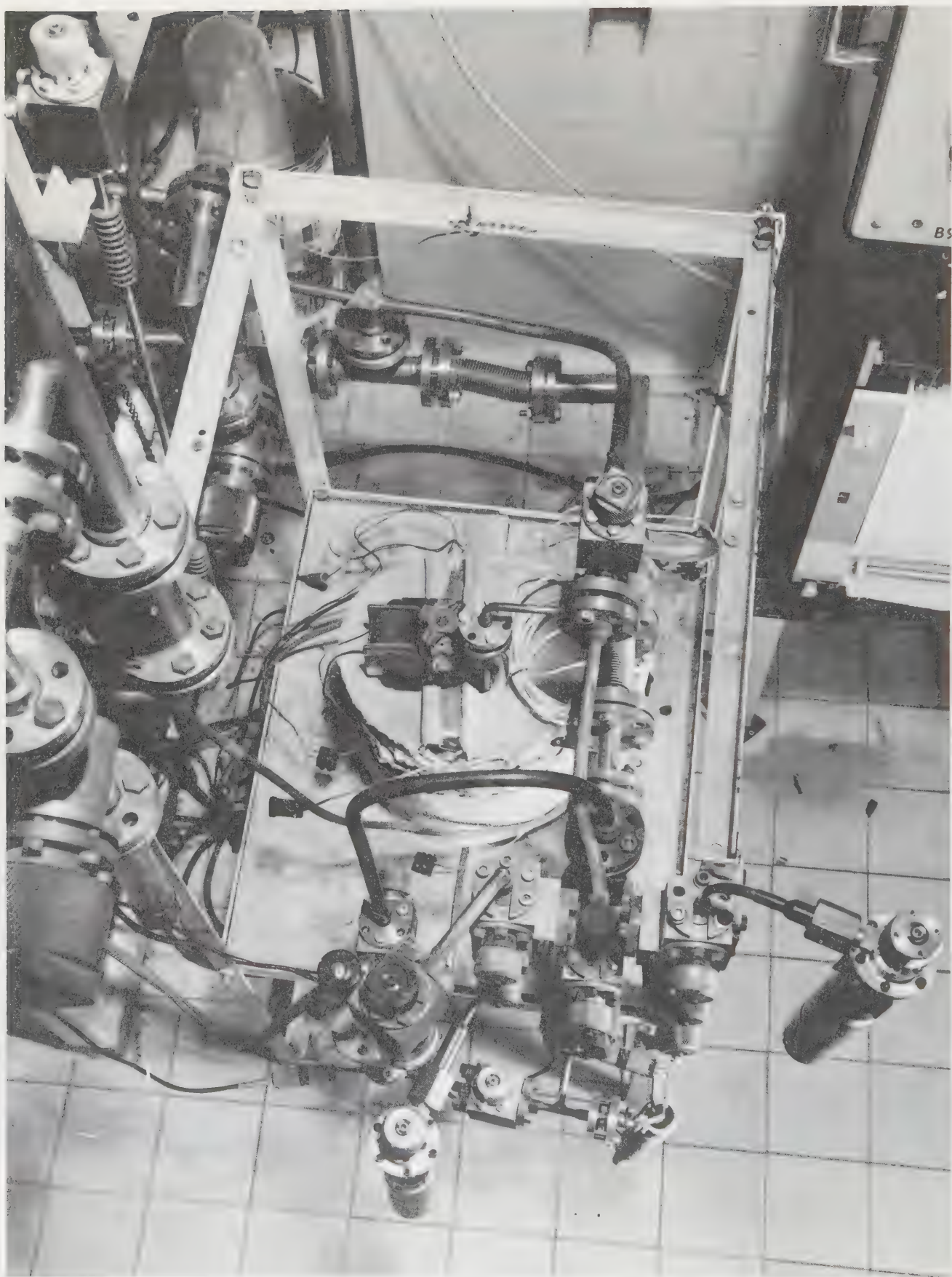
BOMBE CALORIMETRIQUE

INSTALLATION GENERALE



BOMBE CALORIMETRIQUE

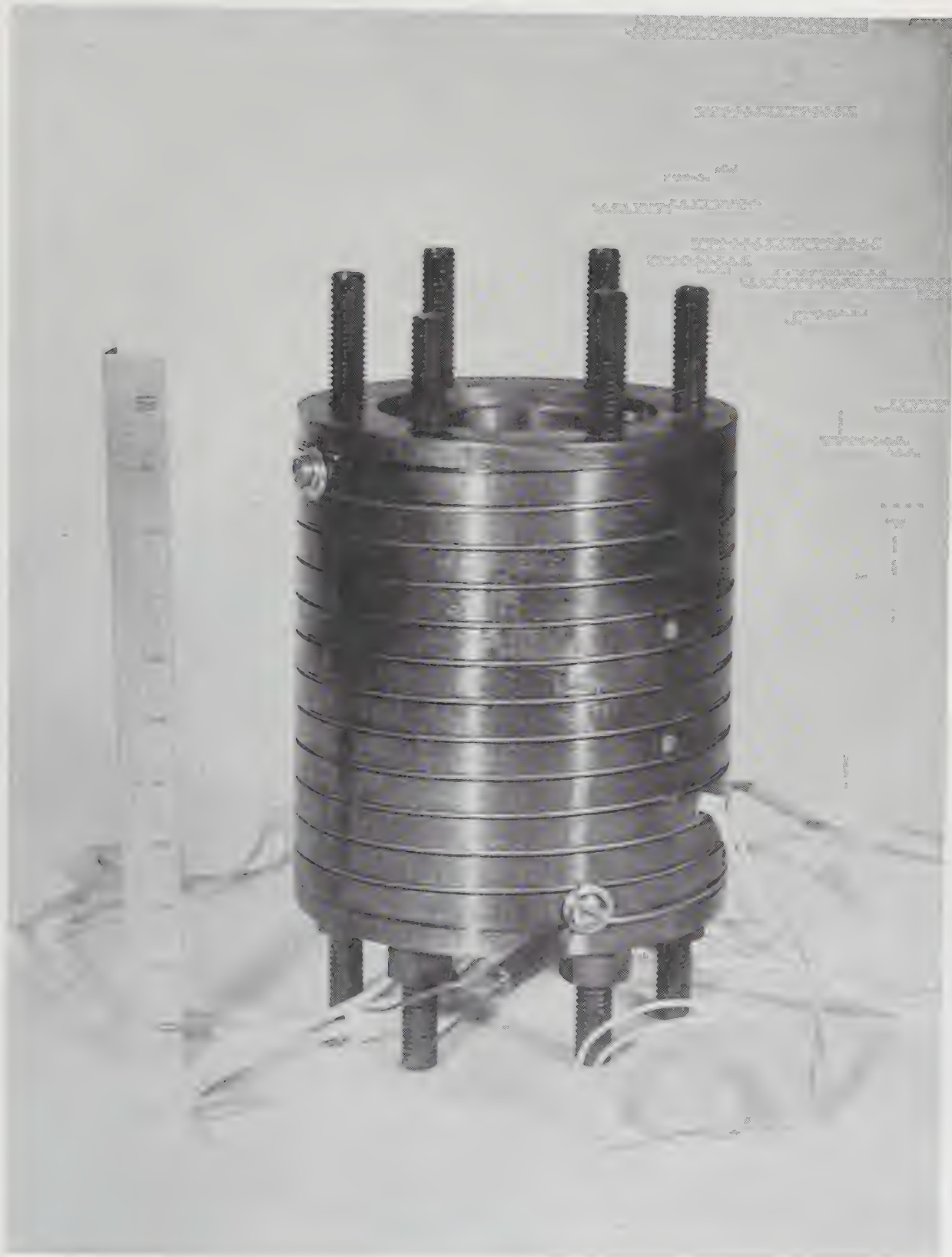
DETAILS



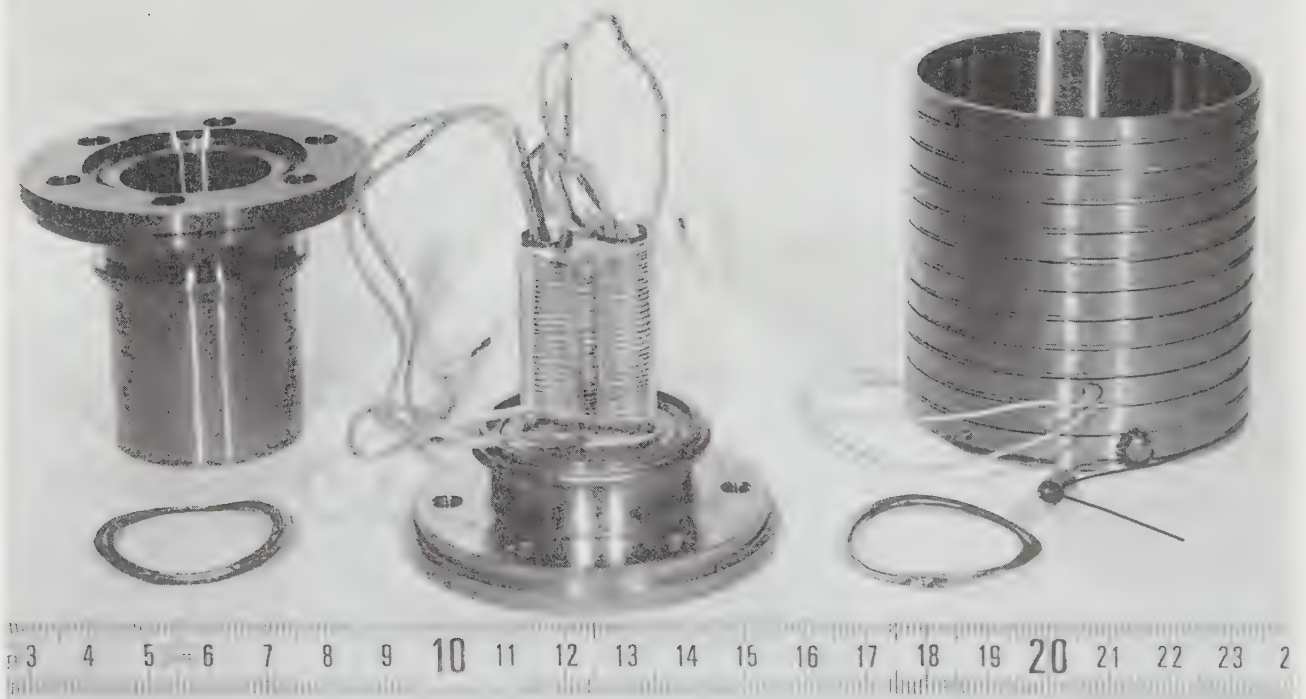
Microcalorimètre différentiel miniature

Type M.C.B.

Vue complète de l'appareil



Microcalorimètre différentiel miniature
Type M.C.B.
Eléments constitutifs



Microcalorimètre différentiel miniature

Type M.C.B.

Détails des piles thermo électriques interne et externe



